



**Graça Raquel
Veiga Vaz**

**Leis de redução para coeficientes de autodifusão
baseadas na entropia residual**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2010

**Graça Raquel
Veiga Vaz**

**Leis de redução para coeficientes de autodifusão
baseadas na entropia residual**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Manuel Santos da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

Presidente

Professor José Joaquim Costa Cruz Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Manuel do Paço Quesado Delgado
Investigador Auxiliar do Centro de Estudos das Construções
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Desejo expressar o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador, Doutor Carlos Manuel Silva, pela sua orientação científica, apoio e amizade.

Ao Doutor Francisco Avelino Silva, pela boa disposição e disponibilidade que sempre me demonstrou.

À Mestre Ana Luísa Magalhães, pela ajuda fundamental para a conclusão deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos, em particular à Marta, Vanda, Márcia e Bruno, pela amizade e companheirismo ao longo de todo o curso.

Finalmente, um agradecimento muito especial à minha família e namorado pelo apoio incondicional, incentivo, paciência e compreensão, carinho e força, determinantes para o meu sucesso académico que culmina nesta tese.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

palavras-chave

Coeficientes de difusão, Coeficientes de autodifusão, relações universais, entropia residual, fluidos modelo e reais.

Resumo

Neste trabalho estudaram-se os coeficientes de autodifusão de fluidos modelo e reais, dada a sua importância para o desenvolvimento de equações para estimar as difusividades binárias de Fick. A abordagem focada foi a das leis de redução baseadas na entropia residual, que pressupõem existir uma relação universal entre o coeficiente de autodifusão reduzido e a entropia residual de um fluido: $D^* = D^*(S^{\text{res}})$. Foram analisadas equações de estado para o cálculo de S^{res} e as leis de redução mais importantes devidas a Rosenfeld, Dzugasov e Bretonnet.

Com o intuito de testar a propalada universalidade destas leis de redução, compilou-se uma extensa base de dados (3281 pontos experimentais e de dinâmica molecular) com coeficientes de autodifusão de fluidos HS (esfera rígida), HSC (cadeia de esferas rígidas), LJ (Lennard-Jones) e substâncias reais. Neste último caso, reuniram-se dados de 59 moléculas diferentes, entre polares e apolares, simétricas e assimétricas.

A entropia residual foi calculada através de diferentes equações de estado criteriosamente seleccionadas e analisadas para os diversos fluidos modelo e reais, nomeadamente: a equação de Carnahan-Starling para HS, Kim-Bae para HSC, Nicolas *et al.* e Johnson *et al.* para LJ e as equações de Peng-Robinson e Chiew *et al.* para fluidos reais.

As três formas de redução citadas atrás deram origem a curvas singulares para as autodifusividades de HS, mas apenas Bretonnet forneceu uma relação linear em toda a gama de entropia residual. Para o sistema LJ, a dispersão dos dados de dinâmica molecular obtida com as reduções de Dzugasov e Bretonnet contestou completamente o carácter geral destas relações, contradizendo em particular o artigo que Dzugasov publicou na *Nature*. Apenas a lei de redução de Rosenfeld permitiu dispor os pontos sobre uma curva única, semelhante à de HS. Já os resultados para HSC revelaram uma dependência de D^* com o tamanho das cadeias, pelo que a entropia residual não é suficiente para traduzir o seu comportamento. Esta dispersão de resultados acentuou-se ainda mais com os fluidos reais, onde se distinguiram várias curvas no plano $S^{\text{res}} - D^*$, em particular para a série de n-alcanos.

De um modo geral, estes resultados não sustentam o carácter universal das relações existentes na literatura. Assim, pretendeu-se nesta dissertação suprir esta lacuna e propôs-se um novo modelo, baseado na redução de Rosenfeld, capaz de dispor numa curva única os 3281 pontos da base de dados compilada. Desta forma, a universalidade da nova equação foi legitimada com fluidos modelo (HS, LJ, HSC) e reais, compreendendo moléculas polares, apolares, simétricas, assimétricas, com interacções repulsivas e/ou atractivas.

keywords

Diffusion coefficients, Self-diffusion coefficients, Scaling-laws, residual entropy, model and real fluids.

Abstract

The aim of this work was to study of self-diffusion coefficients of model and real fluids, due to their importance for the development of equations to estimate Fick's binary diffusivities. The entropy-based scaling laws were focused, which presume the existence of an universal relation between reduced self-diffusion coefficient and residual entropy: $D^* = D^*(S^{\text{res}})$. Several equations of state for the evaluation of S^{res} and the well known scaling-laws of Rosenfeld, Dzugutov and Bretonnet were analysed.

In order to test the universal character of these scaling-laws, an extensive database (3281 molecular dynamic (MD) and experimental points) was compiled with self-diffusivities of HS (hard sphere), HSC (hard sphere chain), LJ (Lennard-Jones) and real fluids. In this case, data for 59 different molecules was gathered, whether polar, nonpolar, symmetrical or asymmetrical.

Residual entropy was calculated using previously selected and analyzed equations of state for model and real fluids, namely Carnahan-Starling for HS, Kim-Bae for HSC, Nicolas *et al.* and Johnson *et al.* for LJ, and Peng-Robinson and Chiew *et al.* for real fluids.

The three reduction formulas cited above provided singular representations for the HS self-diffusivities, but only Bretonnet offered a linear relation over the entire range of residual entropy. For the LJ system, the dispersion of MD data achieved with Dzugutov's and Bretonnet's approaches contradicted the universality of these relations, particularly that by Dzugutov which has been published in *Nature*. Only for the Rosenfeld's reduction the points lied approximately along a straight line as for HS. The results for HSC revealed a dependence of D^* on the chain length, so the residual entropy is not enough to interpret the diffusive behavior. These scattered results have been also found with real fluids, being observed the existence of distinct curves in the plane $S^{\text{res}} - D^*$, particularly for n-alkanes.

In general, these results pointed out that the entropy-based scaling-laws published in the literature are not general relations. Hence, in this dissertation one tried to solve this gap by proposing a new model based on Rosenfeld's reduction. Our expression is able to concentrate all 3281 database points along a single curve, which validated its universal character with model (HS, LJ, HSC) and real fluids, including polar, nonpolar, symmetrical and asymmetrical molecules, exhibiting repulsive and/or attractive interactions.

Índice

1. Introdução	1
2. Fundamentos Teóricos.....	3
2.1. Fluidos Modelo: Potenciais Intermoleculares	3
2.2. Teorias de Transporte para Coeficientes de Difusão.....	5
2.3. Equações de Estado de Fluidos Modelo e Reais	10
2.4. Entropia Residual	17
2.5. Leis de Redução para Coeficientes de Autodifusão	19
3. Coeficientes de Autodifusão em função da Entropia Residual	23
3.1. Base de Dados de Coeficientes de Autodifusão	23
3.2. D_{11} para Esferas Rígidas (HS)	27
3.3. D_{11} para Lennard-Jones (LJ).....	30
3.4. D_{11} para Cadeias de Esferas Rígidas (HSC).....	32
3.5. D_{11} para Fluidos Reais.....	35
3.6. Relação Universal para D_{11}	40
4. Conclusões.....	43
5. Referências bibliográficas	47

Índice de Figuras

Figura 2.1. Dados de simulação computacional para o factor de compressibilidade do sistema HS em função da densidade reduzida, juntamente com os resultados obtidos com a EoS de Carnahan-Starling [4], Eq. (26). Dados de simulação molecular: EW, Erpenbeck e Wood (1984); AW, Alder e Wainwright (1969); W, Woodcock (1976); B, Barosová (1996); K, Kolafa (2001); L, Labík (1981) (Adaptada de Mulero <i>et al.</i> [16]).	12
Figura 2.2. Coeficiente de autodifusão reduzido <i>versus</i> entropia residual para sistemas de esferas rígidas (HS), esferas macias (SS) e <i>one-component plasma</i> (OCP), de acordo com a abordagem de Rosenfeld (1977) (adaptada de Silva <i>et al.</i> [1]).	20
Figura 2.3. Coeficiente de autodifusão reduzido <i>versus</i> entropia residual para sistemas de esferas macias (SS) e Lennard-Jones (LJ), de acordo com a abordagem de Rosenfeld (1977). <i>Símbolos por preencher</i> : SS; <i>símbolos preenchidos</i> : LJ (adaptada de Silva <i>et al.</i> [1]).	21
Figura 2.4. Coeficiente de autodifusão <i>versus</i> entropia residual para diversos fluidos, calculado de acordo com a abordagem de Dzugutov (1996). <i>Símbolos</i> : resultados para HS, LJ, dois componentes LJ, Pb líquido, Cu líquido, difusão de Ag em AgI, líquidos com ordem local icosaédrica; <i>linha a tracejado</i> : ajuste linear de Dzugutov (adaptada de Silva <i>et al.</i> [1]).	22
Figura 3.1. Coeficiente de autodifusão reduzido <i>versus</i> entropia residual para o fluido de esferas rígidas obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Rosenfeld [12].	28
Figura 3.2. Coeficiente de autodifusão reduzido <i>versus</i> entropia residual para o fluido de esferas rígidas obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Dzugutov [13].	29
Figura 3.3. Coeficiente de autodifusão reduzido <i>versus</i> entropia residual para o fluido de esferas rígidas obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Bretonnet [14].	29
Figura 3.4. Coeficientes de autodifusão reduzidos <i>versus</i> entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com a abordagem de Rosenfeld [12].	31
Figura 3.5. Coeficientes de autodifusão reduzidos <i>versus</i> entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com a abordagem de Dzugutov [13].	32

Figura 3.6. Coeficientes de autodifusão reduzidos <i>versus</i> entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com a abordagem de Bretonnet [14].	33
Figura 3.7. Coeficientes de autodifusão reduzidos <i>versus</i> entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com as abordagens de Rosenfeld [12], Dzugutov [13] e Bretonnet [14].	34
Figura 3.8. Dados de simulação computacional para o factor de compressibilidade do fluido HSC com $n = 15$, juntamente com os resultados obtidos com a equação de Kim-Bae [17].	35
Figura 3.9. Coeficiente de autodifusão reduzido <i>versus</i> entropia residual para o fluido HSC obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Rosenfeld [12]. <i>Linha a tracejado: orientação visual.</i>	36
Figura 3.10. Coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld <i>versus</i> entropia residual calculada com a EoS de Peng-Robinson (1976) para 59 fluidos reais (base de dados na Tabela 3.4).	37
Figura 3.11. Coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld <i>versus</i> entropia residual calculada com a EoS de Peng-Robinson (1976) para o conjunto de n-alcenos da base de dados.	38
Figura 3.12. Coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld <i>versus</i> entropia residual calculada com a EoS de Chiew <i>et al.</i> [21] para o conjunto de n-alcenos da base de dados.	39
Figura 3.13. Coeficientes de autodifusão reduzidos <i>versus</i> entropia residual para HS, HSC, LJ e fluidos reais, num total de 3281 pontos experimentais e de MD. A curva corresponde à relação universal proposta neste trabalho (Eq. (67)), onde se mostra o intervalo de confiança a 95%.	41

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Parâmetros x_1, \dots, x_{32} da Eq. (31), para $\gamma = 3$, obtidos por Nicolas <i>et al.</i> [18]..	
.....	14
Tabela 2.2. Parâmetros x_1, \dots, x_{32} da Eq. (31), para $\gamma = 3$, obtidos por Johnson <i>et al.</i> [19].	
.....	15
Tabela 2.3. Parâmetros r, σ e ε da equação de Chiew <i>et al</i> [21].	17
Tabela 3.1. Dados de MD para o fluido HS.	23
Tabela 3.2. Dados de MD para o fluido HSC tirados de Smith <i>et. al.</i> [3].....	24
Tabela 3.3. Densidade e temperatura reduzidas e respectivas referências para os dados de MD do fluido LJ.....	25
Tabela 3.4. Referências para os dados experimentais, propriedades e constantes dos fluidos reais estudados.	25

Nomenclatura

A_D	Coeficiente frontal da Teoria das Esferas Rígidas Rugosas
a	Parâmetro da equação de Peng-Robinson; Parâmetro da Eq. (25); Diâmetro adimensional dos segmentos rígidos (Equação de Chiew <i>et al.</i>)
b	Parâmetro da equação de Peng-Robinson; Parâmetro da Eq. (25)
CS	Carnahan-Starling
D_{11}	Coeficiente de autodifusão
D_{12}^{∞}	Coeficiente de difusão binário a diluição infinita
d	Diâmetro dos segmentos da equação de Chiew <i>et al.</i> ; Distância interparticular média (abordagem de Rosenfeld)
E_a	Energia de activação
EHSD	Diâmetro efectivo de esfera rígida
EoS	Equação de Estado
$g(\sigma)$	Função de distribuição radial no ponto de contacto
HS	Esfera rígida
HSC	Cadeia de esferas rígidas
K	Kolafa; Constante do potencial de Fosso Rectangular
k_B	Constante de Boltzmann
LJ	Lennard-Jones
m	Massa
MBWR	Equação de Benedict-Webb-Rubin modificada
MC	Monte Carlo
MD	Dinâmica molecular
M_w	Massa molecular
n	Número de segmentos numa cadeia de esferas rígidas
N	Número de partículas
N_a	Número de Avogadro
N_m	Número de moles
NDP	Número de pontos
OCP	<i>One-component-plasma</i>
P	Pressão

PYF	Percus-Yevick-Frisch
PYT	Percus-Yevick-Thiele
r	Coordenada radial; Parâmetro da equação de Chiew <i>et al.</i> que representa o número de segmentos
r_m	Distância internuclear no mínimo de energia potencial
R	Constante dos gases ideais
RLJ	Lennard-Jones repulsivo
S	Entropia
SS	Esferas macias
SW	Fosso rectangular
T	Temperatura
T_r	Temperatura reduzida (T/T_c)
$u(r)$	Energia potencial
V	Volume
vdW	van der Waals
V_f	Volume livre
V_i	Volume intrínseco na teoria do volume livre
V_o	Volume correspondente ao empacotamento máximo
WCA	Weeks-Chandler-Andersen
x_i	Parâmetros lineares da Eq. (31)
Z	Factor de compressibilidade
Z^{chain}	Termo de ligação da equação de Kim-Bae

Letras gregas

γ	Parâmetro da Eq. (31)
ε	Parâmetro de energia
η	Viscosidade
ν	Parâmetro que caracteriza a dureza das moléculas
ρ	Densidade em número
ρ_m	Densidade molar
σ	Diâmetro de colisão

σ_{eff}	Diâmetro efectivo de Esferas Rígidas
v	Velocidade térmica (abordagem de Rosenfeld)
φ	Fracção de empacotamento
ω	Factor acêntrico

Índices

0	Gás diluído
<i>B</i>	Abordagem de Bretonnet
<i>c</i>	Propriedade crítica
<i>D</i>	Abordagem de Dzugutov
<i>E</i>	Teoria de Enskog
HS	Esfera rígida
HSC	Cadeia de esferas rígidas
LJ	Lennard-Jones
<i>R</i>	Abordagem de Rosenfeld
SS	Esferas macias
SW	Fosso rectangular
WCA	Weeks-Chandler-Andersen

Expoentes

*	Propriedade reduzida
<i>ig</i>	Gás ideal
<i>pert</i>	Perturbação
<i>ref</i>	Referência
<i>res</i>	Propriedade residual

1. Introdução

O coeficiente de difusão em líquidos e fluidos comprimidos desempenha um papel importante no projecto e simulação de unidades envolvendo processos químicos, em indústrias que vão desde a química e farmacêutica até à metalúrgica [1]. Destacam-se as separações controladas por cinética, como processos membranares, permuta iónica, absorção e adsorção, e reacções catalisadas por sólidos, onde a existência de gradientes de concentração requer uma análise às limitações difusionais existentes. A extensão destas limitações é frequentemente mal caracterizada, em parte devido à falta de dados experimentais de vários constituintes [1]. Desta forma, é fundamental ter equações fiáveis e precisas para calcular difusividades às condições de operação, tornando o estudo desta propriedade de transporte numa tarefa importante para a engenharia.

Actualmente, ainda não é possível fornecer uma interpretação teórica rigorosa da difusividade devido à quantidade e complexidade das interacções envolvidas em fluidos densos e ao facto de as funções potencial serem apenas conhecidas para moléculas simples [1]. O desenvolvimento e análise de modelos, bem como a sua aplicação final a substâncias reais, desde gases diluídos até fluidos densos, em largas gamas de temperatura e densidade, requerem assim uma especial atenção.

O coeficiente de autodifusão refere-se ao transporte microscópico de moléculas marcadas (geralmente isotopicamente) através de um fluido de partículas idênticas. Partindo de uma distribuição não uniforme de moléculas marcadas num fluido, a difusão vai homogeneizá-lo, e a taxa à qual as heterogeneidades do fluido são suavizadas é determinada pelo valor do coeficiente de autodifusão, D_{11} [1].

O coeficiente de difusão binário a diluição infinita, D_{12}^{∞} , refere-se ao transporte de massa de um soluto infinitamente diluído no seio de um solvente [1]. É uma das propriedades de transporte de maior importância, pois vários sistemas encontrados em processos industriais, como a extracção supercrítica, podem ser considerados infinitamente diluídos e, em misturas líquidas mais concentradas, os coeficientes de intradifusão implicados podem ser estimados com base nos primeiros [1].

Este trabalho centra-se no estudo dos coeficientes de autodifusão pois são fundamentais para a compreensão dos mecanismos de difusão e podem ser utilizados para gerar relações para os coeficientes de difusão binários.

O principal objectivo desta dissertação é investigar uma relação universal entre o coeficiente de autodifusão e a entropia residual de vários fluidos modelo e reais, através de leis de redução adequadas. Para tal, foi feita uma revisão crítica de trabalhos existentes na literatura onde se propõem reduções específicas para relacionar esta propriedade de transporte com a propriedade termodinâmica (i.e., *scaling-laws*). Seguidamente compilou-se uma extensa base de dados e analisou-se a validade dessas relações para fluidos HS, HSC, LJ e reais.

Por fim propõe-se uma nova relação em um domínio de aplicação efectivamente mais geral.

A presente tese organiza-se em quatro secções principais, constando a primeira da presente introdução.

No Capítulo 2 são apresentados os principais conceitos fundamentais para a compreensão deste trabalho. Primeiramente são definidos os principais fluidos modelo encontrados na literatura, através dos seus potenciais intermoleculares, seguindo-se uma descrição sumária das principais teorias de transporte. O Capítulo 2 compreende a parte termodinâmica que abrange equações de estado para o cálculo do factor de compressibilidade de sistemas de esferas rígidas (HS), Cadeias de esferas rígidas (HSC), Lennard-Jones (LJ) e fluidos reais, e a definição e forma de cálculo da entropia residual. Esta secção termina com uma exposição mais detalhada das *scaling-laws* em estudo nesta dissertação.

Os resultados obtidos para os fluidos HS, HSC, LJ e reais encontram-se no Capítulo 3, que se inicia com a apresentação dos dados de dinâmica molecular e experimentais utilizados. De maior relevância é a relação universal entre o coeficiente de autodifusão e a entropia residual de fluidos modelo e reais que se propõe ainda nesta secção.

O Capítulo 4 finaliza esta dissertação com as principais conclusões do trabalho.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Fluidos Modelo: Potenciais Intermoleculares

O transporte de massa, quantidade de movimento e calor num fluido são fenómenos que ocorrem a um nível microscópico e, portanto, resultam do movimento e interacção entre as partículas [1]. Assim, é fundamental o conhecimento do potencial intermolecular pois é este que determina todas as propriedades do fluido. Seguidamente, são apresentados os principais potenciais intermoleculares encontrados na literatura, que são a base para a definição dos respectivos fluidos modelo.

Potencial de Esferas Rígidas (HS)

O potencial de esferas rígidas é a primeira correcção ao gás ideal pelo facto de introduzir um volume molecular de exclusão. Este modelo assume que as moléculas são esferas rígidas (tipo bola de bilhar), descrevendo simplifcadamente apenas a parte repulsiva:

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1)$$

onde σ corresponde ao diâmetro das moléculas (único parâmetro) e r é a coordenada radial [1-2].

Potencial de Cadeias de Esferas Rígidas (HSC)

Segundo este modelo, as moléculas são cadeias articuladas constituídas por n esferas rígidas unidas tangencialmente. O potencial de interacção entre quaisquer duas esferas rígidas da mesma cadeia ou de cadeias vizinhas é idêntico ao potencial de esferas rígidas:

$$u_{HSC}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2)$$

onde σ é o diâmetro de cada esfera rígida ou segmento. Em relação a HS, o modelo HSC incorpora a conectividade entre os segmentos, para representar as restrições topológicas,

bem como a flexibilidade das cadeias [3]. Quando $n = 1$, recupera-se o modelo de esferas rígidas.

Potencial de Fosso Rectangular (SW)

Corresponde ao potencial mais simples que considera as características básicas de um fluido real, tendo em conta que as forças atractivas e repulsivas são contabilizadas. Representa esferas rígidas impenetráveis de diâmetro σ rodeadas por um fosso atractivo de intensidade ε_{sw} , que persiste até uma distância $K\sigma$ [1-2]:

$$u_{sw}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\varepsilon_{sw}, & \sigma < r < K\sigma \\ 0, & r \geq K\sigma \end{cases} \quad (3)$$

Potenciais de Esferas Macias (SS) e *One-Component-Plasma* (OCP)

O potencial de esferas macias é um potencial tripamétrico sem parte atractiva, com a forma genérica:

$$u_{ss}(r) = \varepsilon(\sigma/r)^\nu \quad (4)$$

onde σ é o diâmetro de colisão, ε é o parâmetro de energia e ν , geralmente um número inteiro, caracteriza a rigidez das moléculas. No caso extremo de $\nu = 1$ obtém-se o potencial de Coulomb ou OCP, enquanto o potencial de HS é recuperado quando $\nu = \infty$. Geralmente considera-se que o potencial de SS corresponde a $\nu = 12$ [1].

Potencial de Lennard-Jones (LJ)

O potencial de Lennard-Jones é o potencial mais realista que considera as forças atractivas e repulsivas:

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

σ_{LJ} é o diâmetro de colisão (ou seja, a separação para a qual $u_{LJ}(r) = 0$), e ε_{LJ} é a profundidade do fosso de potencial, que ocorre à distância $r_m = 2^{1/6} \sigma_{LJ}$ e marca a transição entre atracção e repulsão (força intermolecular nula). Estes são os conhecidos parâmetros de Lennard-Jones [1].

Potencial de Lennard-Jones repulsivo (RLJ) ou Weeks-Chandler-Andersen (WCA)

O potencial de Lennard-Jones repulsivo, também chamado por Weeks-Chandler-Andersen, resulta da separação do potencial de LJ numa parte de referência, com todas as forças repulsivas, e outra de perturbação, englobando as forças atractivas [1]. Assim, o Potencial WCA vem dado por:

$$u_{WCA}(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r) + \varepsilon_{LJ}, & r \leq 2^{1/6} \sigma_{LJ} \\ 0, & r > 2^{1/6} \sigma_{LJ} \end{cases} \quad (6)$$

2.2. Teorias de Transporte para Coeficientes de Difusão

Nesta secção apresentam-se sumariamente as principais teorias de transporte utilizadas na literatura. Apesar de estas possibilitarem o cálculo dos coeficientes de difusão, viscosidade e condutividade térmica, são apresentados em termos do primeiro dado que é a propriedade de transporte focada neste trabalho.

Gás ideal

O coeficiente de autodifusão de um gás ideal (isto é, no limite de densidade nula) pode ser estimado através da fórmula rigorosa derivada da teoria cinética dos gases:

$$D_o = \frac{3}{8\rho_o \sigma^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(1,1)*}} \quad (7)$$

onde o índice ‘0’ se refere a gás diluído, ρ é a densidade em número, σ é o diâmetro de colisão em colisões de baixa energia e $\Omega^{(s,l)*}$ é o integral de colisão reduzido pelo respectivo valor de HS (sendo assim unitário para um sistema HS) [1].

Teoria de Enskog

A teoria cinética para os coeficientes de transporte de um sistema denso de HS foi desenvolvida por Enskog (1922), através de uma correcção às expressões para gás ideal. A equação de Enskog para o coeficiente de difusão (índice E) é:

$$\frac{\rho D_E}{\rho_o D_o} = \frac{1}{g(\sigma)} \quad (8)$$

onde $g(\sigma)$ é a função de distribuição radial no ponto de contacto [1]. Para o seu cálculo é frequentemente utilizada a equação de estado (EoS) de Carnahan-Starling devido à sua simplicidade e boa precisão [4]:

$$g(\sigma) = \frac{1 - \varphi/2}{(1 - \varphi)^3} \quad (9)$$

onde φ é a fracção de empacotamento de HS. Para N esferas que ocupam um volume V é dada por:

$$\varphi = \frac{N\pi\sigma^3}{6V} = \frac{\pi}{6} \rho\sigma^3 \quad (10)$$

A fracção de empacotamento pode ser explicitada alternativamente em função de outras grandezas ou variáveis também utilizadas com frequência, como o volume molar correspondente ao empacotamento máximo,

$$V_o \equiv \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}} \quad (11)$$

o segundo coeficiente de virial,

$$b \equiv \frac{2}{3} \pi\sigma^3 \quad (12)$$

e a densidade em número reduzida,

$$\rho^* \equiv \rho\sigma^3 \quad (13)$$

resultando nas relações:

$$\varphi \equiv \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{V_o}{V} \right) = \frac{b\rho}{4} = \frac{\pi\rho^*}{6} \quad (14)$$

Teoria de Enskog Modificada (MET)

A teoria de Enskog baseia-se na hipótese do caos molecular e admite apenas colisões binárias, não fornecendo bons resultados para fases densas. Por este motivo, surgiram algumas modificações para estender a sua aplicabilidade a fluidos reais a densidades mais elevadas que, genericamente, consistem em calcular $g(\sigma)$ e b a partir de EoS de fluidos reais [1, 5-6]. Pode ainda introduzir-se uma correcção adicional ao utilizar coeficientes de difusão de gases diluídos reais (D_o) em vez de se estimarem pela expressão (7) para o gás diluído [1].

Método dos diâmetros efectivos de esferas rígidas (EHSD)

A abordagem dos EHSDs tem sido muito utilizada no cálculo de propriedades de equilíbrio e transporte. Foi reconhecido o papel predominante das forças repulsivas na função de distribuição radial, enquanto as forças atractivas desempenham um papel secundário [1, 7]. Desta forma, as propriedades do fluido podem ser calculadas combinando um modelo de HS, como primeira aproximação, com um diâmetro efectivo de esferas rígidas, σ_{eff} , dependente da temperatura e, possivelmente, da densidade. Assim, o coeficiente de difusão é expresso como [8]:

$$D(T^*, \rho^*) = D_{HS}[\rho^*, \sigma_{eff}(T^*, \rho^*)] \quad (15)$$

onde T^* representa a temperatura reduzida:

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad (16)$$

A aplicação deste método fica assim dependente de uma boa equação para o diâmetro efectivo.

Teorias do volume livre

Segundo as teorias do volume livre, os coeficientes de transporte dependem da expansão do fluido relativamente a um volume intrínseco, V_i , que se designa por volume livre: $V_f \equiv V - V_i$. A importância das teorias do volume livre deve-se à simplicidade das suas

equações, ao número reduzido de parâmetros envolvidos, ao significado físico preciso dos parâmetros, à possibilidade de aplicação numa vasta gama de pressão e temperatura, e à elevada consistência resultante de as suas expressões assentarem na mecânica estatística (na maioria dos casos) [1, 9].

Estes modelos dividem-se em dois grupos principais, consoante se baseiem apenas no volume livre molar:

$$D = f(V_f) \quad (17)$$

ou na combinação do volume livre e de uma energia de activação (modelos híbridos):

$$D = f(V_f) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (18)$$

Neste segundo caso, contabilizam-se também as interacções moleculares atractivas.

Teoria do estado activado de Eyring

Eyring formulou em 1941 um modelo simples para propriedades de transporte em líquidos ao aplicar a teoria do estado de transição da cinética química aos processos de transporte de quantidade de movimento, massa e calor. Admitindo que existe uma certa configuração que se pode identificar com um estado activado, foi possível chegar a uma relação entre a difusividade e uma energia de activação para o processo de difusão (ΔE_D) [10]:

$$D = A \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right) \quad (19)$$

onde A é uma constante do modelo.

Teoria de van der Waals (vdW)

O modelo de vdW é um modelo fisicamente realista que considera que as moléculas exibem uma energia atractiva fraca de longo alcance e um núcleo repulsivo de elevada energia. Tem sido aplicado com sucesso na interpretação e representação do equilíbrio de fluidos densos, o que justifica a sua extensão ao cálculo de coeficientes de transporte, desde que se inclua a variação do diâmetro molecular com a temperatura (e eventualmente

com a densidade) para traduzir a macieza das repulsões [1]. Para se conhecer o coeficiente de difusão de qualquer substância a uma dada temperatura e densidade é apenas necessário obter o valor do tamanho do núcleo, σ [1].

Teoria hidrodinâmica

A teoria hidrodinâmica baseia-se na equação de Nernst-Einstein, que relaciona a difusividade de uma partícula, num meio fluido estacionário, com a sua mobilidade u/F (ou seja, a velocidade, u , que a partícula atinge em estado estacionário sob a acção de uma força, F) [10]:

$$D = k_B T \frac{u}{F} \quad (20)$$

No caso particular da difusão de uma molécula num meio contínuo de viscosidade η , a sua mobilidade é dada pela lei de Stokes:

$$\frac{u}{F} = \frac{1}{6\pi(\sigma/2)\eta} \quad (21)$$

A combinação das equações anteriores dá origem à relação de Stokes-Einstein:

$$\frac{D\eta}{T} = \frac{k_B}{6\pi(\sigma/2)} \quad (22)$$

equação segundo a qual o coeficiente de difusão para um sistema com comportamento hidrodinâmico deverá ser directamente proporcional à razão T/η [10].

Teoria das esferas rígidas rugosas (RHS)

Este método resulta da modificação da teoria de Enskog através da introdução de um coeficiente frontal A_D , que tem em conta a conversão de energia translacional das moléculas em energia rotacional durante as colisões [1, 11]:

$$D_{RHS} = A_D D_{HS} \quad (0 < A_D \leq 1) \quad (23)$$

O factor de rugosidade A_D é unitário apenas quando as esferas são perfeitamente lisas, tomando valores inferiores à unidade nos restantes casos devido à redução do coeficiente de difusão por permuta de momento angular nas colisões. Segundo Chandler [11], o coeficiente frontal é rigorosamente independente da densidade e da temperatura, contudo, estudos posteriores demonstraram que pode depender de ambas [1].

Leis de redução baseadas na entropia (entropy based *scaling-laws*)

Outra abordagem bastante interessante consiste em relacionar propriedades dinâmicas com propriedades estruturais de um fluido. O procedimento baseia-se no estabelecimento de uma correspondência entre os coeficientes de transporte reduzidos e a entropia residual do fluido [1]. A entropia residual pode ser obtida a partir de uma EoS para calcular o factor de compressibilidade:

$$Z \equiv \frac{P}{\rho k_B T} \quad (24)$$

As fórmulas semi-empíricas propostas na literatura para sistemas HS, OCP, SS, LJ e fluidos reais são do tipo [1, 12-14]:

$$D^* = a \exp\left(b \frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (25)$$

onde D^* corresponde ao coeficiente de difusão reduzido e $S^{res} \equiv S - S^{ig}$ à entropia residual.

2.3. Equações de Estado de Fluidos Modelo e Reais

A pressão, a temperatura e a densidade (ou o volume molar, V_m) estão relacionadas através das interações moleculares, não variando independentemente umas das outras [15]. Através deste princípio, são derivadas relações quantitativas aplicáveis a qualquer fluido, em qualquer condição, vulgarmente conhecidas como equações de estado (EoS).

Desenvolver uma EoS bem fundamentada física e matematicamente implica traduzir correctamente o efeito que as forças intermoleculares têm sobre a energia e a pressão do

fluido. Uma derivação adequada permitirá obter uma relação matemática entre o potencial microscópico e as propriedades macroscópicas [15].

Existe uma vasta gama de EoSs na literatura, desde as que são baseadas nos fluidos modelo mais simples até às que se aplicam a fluidos reais complexos. Analisam-se seguidamente as EoSs seleccionadas nesta dissertação.

EoS de Carnahan-Starling (1969) para HS

Uma das EoS mais utilizada para o fluido HS é a conhecida equação de Carnahan-Starling (CS) [4]:

$$Z^{HS} = \frac{1 + \varphi + \varphi^2 - \varphi^3}{(1 - \varphi)^3} \quad (26)$$

A equação de CS comporta-se de forma muito precisa a baixas densidades, assim como na região de fluido metastável, falhando apenas na proximidade do empacotamento máximo. A Figura 2.1 [16] apresenta a variação de dados de simulação computacional para o factor de compressibilidade do sistema HS em função da densidade reduzida, juntamente com os resultados obtidos com a EoS de CS.

EoS de Kim-Bae (2000) para HSC

Apesar da sua significância histórica, equações como a de CS foram desenvolvidas para o fluido HS e não podem ser aplicadas genericamente a outros sistemas, como por exemplo cadeias de esferas rígidas.

Kim e Bae [17] apresentam uma extensão das EoS desenvolvidas para HS a fluidos HSC, moléculas compostas por n segmentos esféricos rígidos. A forma geral da equação proposta é:

$$Z^{HSC} = 1 + n(Z^{HS} - 1) + Z^{chain} \quad (27)$$

onde Z^{HS} representa o termo de referência que é o factor de compressibilidade do fluido HS, e Z^{chain} é o termo de ligação, que tem em conta a conectividade da cadeia.

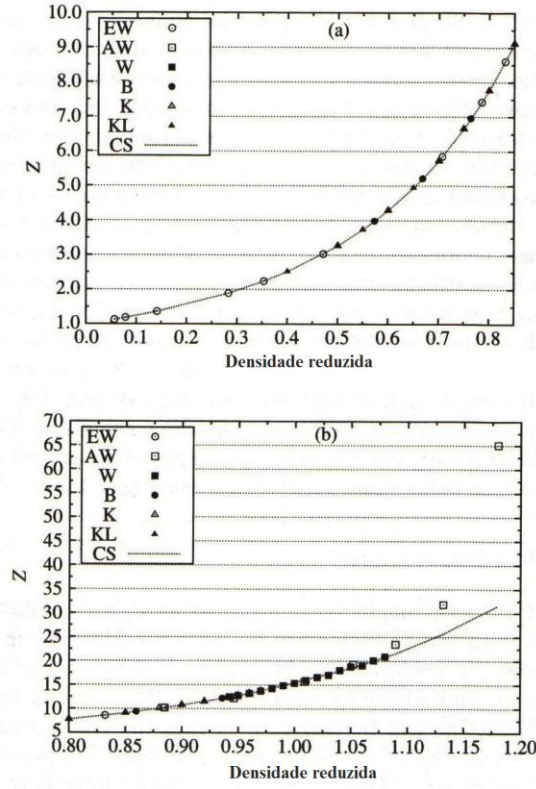


Figura 2.1. Dados de simulação computacional para o factor de compressibilidade do sistema HS em função da densidade reduzida, juntamente com os resultados obtidos com a EoS de Carnahan-Starling [4], Eq. (26). Dados de simulação molecular: EW, Erpenbeck e Wood (1984); AW, Alder e Wainwright (1969); W, Woodcock (1976); B, Barosová (1996); K, Kolafa (2001); L, Labík (1981) (Adaptada de Mulero *et al.* [16]).

Este último pode apresentar duas formas:

$$Z_1^{chain} = (1-n)[g(\sigma)-1] \quad (28)$$

$$Z_2^{chain} = (1-n)\rho \frac{\partial \ln[g(\sigma)]}{\partial \rho} \quad (29)$$

onde $g(\sigma)$ é a função de distribuição radial para cadeias de HS no ponto de contacto, dado novamente pela Eq. (9) e:

$$\rho \frac{\partial \ln[g(\sigma)]}{\partial \rho} = \frac{\varphi(5-2\varphi)}{(2-\varphi)(1-\varphi)} \quad (30)$$

Contudo, os modelos que empregam a Eq. (30) possuem uma concordância superior com os dados de simulação computacional, qualquer que seja a expressão utilizada para Z^{HS} . Das equações testadas para o factor de compressibilidade de HS, incorporado no cálculo de Z^{HSC} , a de CS é das que melhor descreve os dados de dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC).

EoS de Nicolas *et al.* (1979) e Johnson *et al.* (1993) para LJ

Existe uma vasta gama de EoSs analíticas que tentam descrever dados de simulação computacional para o fluido de LJ, existentes até à data do seu desenvolvimento. Uma das equações deste tipo de maior sucesso é a de Nicolas, Gubbins, Streett e Tildesley [18], publicada em 1979. A EoS de Nicolas *et al.* [18] utiliza a equação de Benedict-Webb-Rubin modificada (MBWR), tendo 33 parâmetros dos quais 32 são lineares. Este elevado número de parâmetros ajustáveis presenteia a equação com uma flexibilidade suficiente para correlacionar dados com elevada precisão, numa ampla gama de condições. A equação MBWR apresenta a forma adimensional:

$$\begin{aligned}
P^* = & \rho^* T^* + \rho^{*2} \left(x_1 T^* + x_2 T^{*1/2} + x_3 + x_4 T^{*-1} + x_5 T^{*-2} \right) \\
& + \rho^{*3} \left(x_6 T^* + x_7 + x_8 T^{*-1} + x_9 T^{*-2} \right) \\
& + \rho^{*4} \left(x_{10} T^* + x_{11} + x_{12} T^{*-1} \right) + \rho^{*5} (x_{13}) + \rho^{*6} \left(x_{14} T^{*-1} + x_{15} T^{*-2} \right) \\
& + \rho^{*7} \left(x_{16} T^{*-1} \right) + \rho^{*8} \left(x_{17} T^{*-1} + x_{18} T^{*-2} \right) + \rho^{*9} \left(x_{19} T^{*-2} \right) \\
& + \rho^{*3} \left(x_{20} T^{*-2} + x_{21} T^{*-3} \right) \exp \left(-\gamma \rho^{*2} \right) \\
& + \rho^{*5} \left(x_{22} T^{*-2} + x_{23} T^{*-3} \right) \exp \left(-\gamma \rho^{*2} \right) \\
& + \rho^{*7} \left(x_{24} T^{*-2} + x_{25} T^{*-3} \right) \exp \left(-\gamma \rho^{*2} \right) \\
& + \rho^{*9} \left(x_{26} T^{*-2} + x_{27} T^{*-3} \right) \exp \left(-\gamma \rho^{*2} \right) \\
& + \rho^{*11} \left(x_{28} T^{*-2} + x_{29} T^{*-3} \right) \exp \left(-\gamma \rho^{*2} \right) \\
& + \rho^{*13} \left(x_{30} T^{*-2} + x_{31} T^{*-3} + x_{32} T^{*-4} \right) \exp \left(-\gamma \rho^{*2} \right)
\end{aligned} \tag{31}$$

Foi feito um ajuste por Nicolas *et al.* [18] utilizando o método dos mínimos quadrados, para valores de γ entre 0.5 e 6. O melhor resultado foi obtido para $\gamma = 3$, a que correspondem os valores para os restantes parâmetros apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Parâmetros x_1, \dots, x_{32} da Eq. (31), para $\gamma = 3$, obtidos por Nicolas *et al.* [18].

i	x_i	i	x_i
1	-4.44807250E-02	17	1.05912980E+01
2	7.27382210E+00	18	4.97700460E+02
3	-1.43433680E+01	19	-3.53385420E+02
4	3.83970960E+00	20	4.50360930E+03
5	-2.00577450E+00	21	7.78052960E+00
6	1.90844720E+00	22	1.35671140E+04
7	-5.74417870E+00	23	-8.58180230E+00
8	2.51100730E+01	24	1.66465780E+04
9	-4.52327870E+03	25	-1.40922340E+01
10	8.93271620E-03	26	1.93869110E+04
11	9.81633580E+00	27	3.85858680E+01
12	-6.14345720E+01	28	3.38003710E+03
13	1.41614540E+01	29	-1.85677540E+02
14	4.33538410E+01	30	8.48746930E+03
15	1.10783270E+03	31	9.75086890E+01
16	-3.54295190E+01	32	-1.44830600E+01

Os dados utilizados por Nicolas *et al.* [18] para a optimização provieram de simulação computacional efectuada por estes autores e outros anteriores a eles, especialmente na década de 60 e início da década de 70. Mais tarde, Johnson *et al.* [19] alertam que a maioria destes dados era referente a simulações computacionais envolvendo sistemas pequenos e tempos curtos. Além disso, os pontos de equilíbrio líquido-vapor eram escassos na altura e o ponto crítico de LJ não era conhecido com precisão, sobrestimando-se o valor da temperatura crítica reduzida. Assim, em 1993, Johnson *et al.* [19] apresentaram um conjunto de novas simulações computacionais para LJ que, juntamente com outros publicados entretanto, permitiu reajustar os parâmetros da equação MBWR (Eq. (31)). Os seus valores estão compilados na Tabela 2.2.

Equação de Peng-Robinson (1976)

A equação desenvolvida por Peng e Robinson [20] em 1976 é um dos exemplos de maior sucesso de EoSs para fluidos reais que corrigem o termo atractivo constante da equação de

van der Waals, tornando-o dependente da temperatura, $a = a(T)$. A equação de Peng-Robinson (PR) é dada por:

$$P = \frac{RT\rho_m}{(1-b\rho_m)} - \frac{a\rho_m^2}{1+2b\rho_m-b^2\rho_m^2} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{1}{(1-bp)} - \frac{a}{bRT} \frac{b\rho_m}{1+2b\rho_m-b^2\rho_m^2} \quad (32)$$

onde ρ_m é a densidade molar. Os parâmetros a e b correspondem a:

$$a \equiv a_c \alpha; \quad a_c = 0.45723553 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b \equiv 0.07779607 R \frac{T_c}{P_c} \quad (33a)$$

$$\alpha \equiv \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2; \quad \kappa \equiv 37464 + 1.54226\omega - 0.26993\omega^2 \quad (33b)$$

T_c , P_c e ω são constantes reduzidas, de acordo com o princípio dos estados correspondentes [15].

Equação de Chiew *et al.* (1999)

A equação de Peng-Robinson faz parte de um conjunto de EoSs históricas, amplamente utilizadas em aplicações industriais e de engenharia. Todavia, nenhuma dessas equações é aplicável a fluidos com elevada assimetria, nomeadamente para moléculas do tipo cadeia.

Tabela 2.2. Parâmetros x_1, \dots, x_{32} da Eq. (31), para $\gamma = 3$, obtidos por Johnson *et al.* [19].

i	x_i	i	x_i
1	8.62308510E-01	17	6.39860785E+01
2	2.97621877E+00	18	1.60399367E+01
3	-8.40223012E+00	19	6.80591662E+01
4	1.05413663E-01	20	-2.79129358E+03
5	-8.56458383E-01	21	-6.24512830E+00
6	1.58275947E+00	22	-8.11683610E+03
7	7.63942195E-01	23	1.48873556E+01
8	1.75317341E+00	24	-1.05934675E+04
9	2.79829177E+03	25	-1.13160763E+02
10	-4.83942203E-02	26	-8.86777154E+03
11	9.96326520E-01	27	-3.98698284E+01
12	-3.69800029E+01	28	-4.68927030E+03
13	2.08401230E+01	29	2.59353528E+02
14	8.30540212E+01	30	-2.69452359E+03
15	-9.57479972E+02	31	-7.21848763E+02
16	-1.47774623E+02	32	1.72180206E+02

A equação de Chiew *et al.* [21] é uma EoS obtida por perturbação de uma referência de cadeias de segmentos de LJ, que possui parâmetros com significado físico para captar os efeitos do tamanho, forma e energia de fluidos reais simples e do tipo cadeia [21]. O modelo envolve três parâmetros – tamanho de cada segmento, σ , energia correspondente a cada segmento, ϵ , e número de segmentos, r – que traduzem a repulsão e atracção entre segmentos da cadeia e a sua conectividade. Resumidamente, o modelo é dado por:

$$Z = Z^{ref} + Z^{pert} \quad (34a)$$

$$Z^{ref} = r \frac{1 + \varphi + \varphi^2 - \varphi^3}{(1 - \varphi)^3} - (r - 1) \frac{1 + \varphi/2}{(1 - \varphi)^2} \quad (34b)$$

$$Z^{pert} = \frac{12m\varphi}{T^* a^6} J_A(\varphi, r) + \frac{12m\varphi}{T^* a^6} \left(\frac{1}{a^6} - 1 \right) J_B(\varphi, r) \quad (34c)$$

$$J_A(\varphi, r) = \frac{(-1.0755 - 0.22169r) + \varphi(2.077 - 4.5236r) - \varphi^2(1.6623 - 4.41r)}{0.4571 + r} \quad (34d)$$

$$J_B(\varphi, r) = \frac{(0.42130 + 0.03171r) + \varphi(0.1974 + 1.3253r) + 5.3598r\varphi^2}{r} \quad (34e)$$

Os autores verificam que o diâmetro adimensional dos segmentos rígidos, $a=d/\sigma$, tem uma fraca dependência com a densidade na gama de densidades com interesse, podendo ser representado com precisão pela equação:

$$\left(\frac{2^{1/6}}{a} - 1 \right)^3 = \frac{0.005397r + 0.006354}{9.44 + r} \frac{k_B T}{\epsilon} + \frac{0.01222r + 0.005102}{9.947 + r} \quad (35)$$

Neste modelo, a fracção de empacotamento é dada por $\varphi = \frac{\pi}{6} \rho^* a^3$ e a densidade em número reduzida por $\rho^* = r\rho\sigma^3$.

Os parâmetros desta equação para alguns fluidos reais, obtidos por regressão de dados de equilíbrio (pressão de saturação e densidade do líquido saturado), estão compilados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Parâmetros r , σ e ε da equação de Chiew *et al* [21].

	r	σ (Å)	ε/k_B (K)
monóxido de carbono	1.331	3.316	92.456
dióxido de carbono	3.7676	2.3036	133.5771
dissulfureto de carbono	1.714	3.728	339.285
metano	1.000	3.776	154.639
etano	1.682	3.578	190.035
propano	2.200	3.613	203.317
n-hexano	3.370	3.781	238.320
n-heptano	3.994	3.724	238.640
n-octano	4.442	3.728	243.811
n-decano	5.343	3.741	251.340
n-hexadecano	7.575	3.849	272.346
ciclopentano	2.323	3.811	279.215
ciclohexano	2.536	3.926	290.471
metilciclohexano	2.707	4.094	292.535
etileno	1.502	3.583	186.232
clorometano	1.464	3.664	289.432
diclorometano	2.311	3.411	280.574
benzeno	2.712	3.615	285.430
tolueno	2.943	3.756	293.731
trimetilamina	1.726	3.972	282.624
acetona	2.880	3.262	262.229

2.4. Entropia Residual

A EoS de um sistema estabelece importantes relações termodinâmicas tendo em conta que permite calcular a maioria das suas propriedades, como a pressão de saturação ou, com maior interesse para as propriedades de transporte, a entropia residual.

A entropia residual corresponde à diferença entre a entropia de um fluido com um dado número de moles, N_m , volume, V , e temperatura, T , e a entropia de um gás ideal (expoente ig) nas mesmas condições:

$$S^{res}(N_m, V, T) = S(N_m, V, T) - S^{ig}(N_m, V, T) \quad (36)$$

Atendendo à relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N_m} \quad (37)$$

pode calcular-se a entropia do fluido por:

$$\int_{S(N_m, V=\infty, T)}^{S(N_m, V, T)} dS = \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_m} dV \Leftrightarrow S(N_m, V, T) = S(N_m, V=\infty, T) + \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_m} dV \quad (38)$$

Assim, vem para a entropia residual:

$$S^{res}(N_m, V, T) = \left[\int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_m} dV + S(N_m, V=\infty, T) \right] - \left[\int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P^{ig}}{\partial T}\right)_{V, N_m} dV + S^{ig}(N_m, V=\infty, T) \right] \Leftrightarrow$$

$$S^{res}(N_m, V, T) = N_m R \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V, N} + (Z-1) \right] \frac{dV}{V} \quad (39)$$

pois $P = Z \frac{N_m R T}{V}$, logo $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_m} = \frac{Z N_m R}{V} + \frac{N_m R T}{V} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V, N_m}$ e $Z=1$ para gás ideal.

Sendo a densidade em número $\rho = N/V$ e $k_B = R/N_a$, pode escrever-se finalmente para a entropia residual reduzida:

$$\frac{S^{res}}{N k_B} = - \int_0^{\rho} \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V, N} + (Z-1) \right] \frac{d\rho}{\rho} \quad (40)$$

expressão na qual se incluem as componentes atractiva (primeiro termo) e repulsiva (segundo termo).

Com o propósito de calcular a entropia residual dos fluidos HS, HSC, LJ e reais, empregando as EoSs seleccionadas, é conveniente efectuar as mudanças de variável e manipulação adequadas para a resolução do integral em φ , ρ^* e $b\rho_m$:

$$\frac{S^{res}}{N k_B} = - \int_0^{\varphi} \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V, N} + (Z-1) \right] \frac{d\varphi}{\varphi} \quad (41)$$

$$\begin{aligned}
\frac{S^{res}}{Nk_B} &= - \int_0^{\rho^*} \left[T^* \varepsilon/k_B \left(\frac{\partial Z}{\partial T^*} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial T^*}{\partial T} \right)_{V,N} + (Z-1) \right] \frac{d\rho^*}{\rho^*} \\
&= - \int_0^{\rho^*} \left[T^* \left(\frac{\partial Z}{\partial T^*} \right)_{V,N} + (Z-1) \right] \frac{d\rho^*}{\rho^*}
\end{aligned} \tag{42}$$

$$\frac{S^{res}}{Nk_B} = - \int_0^{b\rho_m} \left[T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho_m} + (Z-1) \right] \frac{d(b\rho_m)}{b\rho_m} \tag{43}$$

2.5. Leis de Redução para Coeficientes de Autodifusão

A primeira tentativa de estabelecer uma correspondência entre os coeficientes de transporte reduzidos e a entropia residual reduzida de fluidos densos foi feita por Rosenfeld em 1977 [12]. Este autor efectuou a redução dos coeficientes de transporte com parâmetros macroscópicos (densidade e temperatura), nomeadamente uma distância interparticular média, $d = \rho^{-1/3}$, e uma velocidade térmica, $v = \sqrt{k_B T/m}$, propondo para o coeficiente de difusão:

$$D_R^* = D \frac{\rho^{1/3}}{\sqrt{k_B T/m}} \tag{44}$$

Devido à escolha de parâmetros de redução macroscópicos, a relação com a entropia residual reduzida pode ser aplicada directamente a materiais reais [1].

As representações de Rosenfeld revelam algumas características universais. Para potenciais puramente repulsivos, nomeadamente HS, SS e OCP, os valores de D^* exibem uma tendência linear com a entropia residual em escala semi-logarítmica, como mostra a Figura 2.2 [1].

Ainda assim, e tal como Rosenfeld reconhece, existem algumas diferenças entre o transporte de HS, OCP e SS, embora se possa utilizar o modelo de HS para estimar o transporte em sistemas densos simples.

Ao estudar o efeito das forças atractivas, Roselfeld constata que os coeficientes de auto-difusão de sistemas SS e LJ se encontram aproximadamente na mesma linha (Figura 2.3) [1].

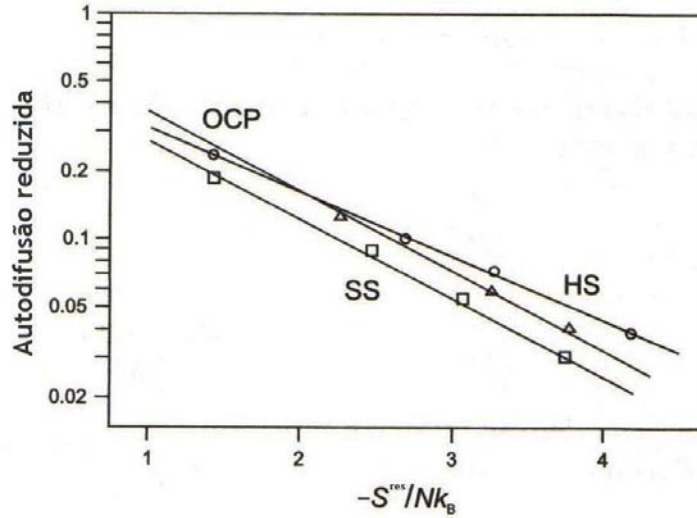


Figura 2.2. Coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para sistemas de esferas rígidas (HS), esferas macias (SS) e *one-component plasma* (OCP), de acordo com a abordagem de Rosenfeld (1977) (adaptada de Silva *et al.* [1]).

Segundo estes resultados, a adição de uma componente atractiva não altera a dependência funcional de D_R^* com S^{res} , indicando mais uma vez que, para materiais reais, é suficiente possuir uma ideia das forças repulsivas para interpretar os fenómenos de transporte. Assim, a relação quase universal encontrada por Rosenfeld para o coeficiente de autodifusão reduzido é:

$$D_R^* \cong D \frac{\rho^{1/3}}{\sqrt{k_B T/m}} = 0.585 \exp\left(0.788 \frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (45)$$

embora o argumento da exponencial para o fluido HS seja um pouco diferente:

$$D_{R,HS}^* \cong D \frac{\rho^{1/3}}{\sqrt{k_B T/m}} = 0.585 \exp\left(0.65 \frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (46)$$

Dzugutov [13] propôs uma variante para este tipo de relações seguindo uma abordagem de redução em termos de parâmetros microscópicos, adaptada especificamente para os coeficientes de difusão de matéria densa. Este autor assumiu que a transferência de energia e quantidade de movimento em líquidos é essencialmente governada por colisões binárias não correlacionadas, descritas na teoria de Enskog.

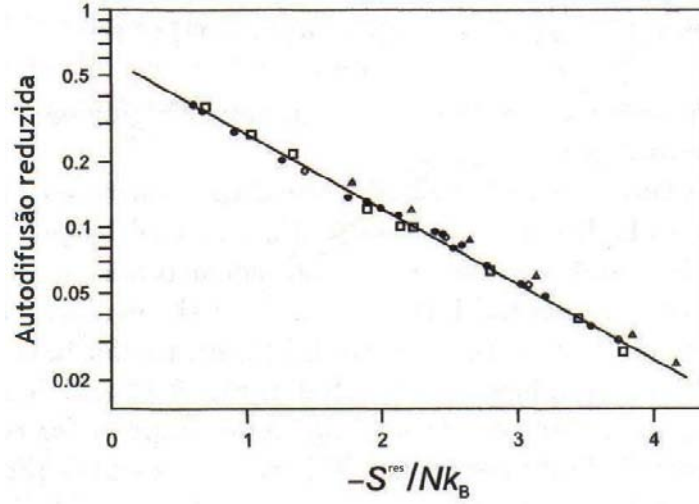


Figura 2.3. Coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para sistemas de esferas macias (SS) e Lennard-Jones (LJ), de acordo com a abordagem de Rosenfeld (1977). *Símbolos por preencher:* SS; *símbolos preenchidos:* LJ (adaptada de Silva *et al.* [1]).

Assim, expressou o coeficiente de difusão em unidades de $\sigma^2\Gamma_E$:

$$D_D^* = \frac{D}{\sigma^2\Gamma_E} \quad (47)$$

onde σ é o diâmetro de esfera rígida, correspondente à posição do primeiro pico da função de distribuição radial, $g(\sigma)$, e $\Gamma_E = 4\sigma^2 g(\sigma)\rho\sqrt{\pi k_B T/m}$ é a frequência de colisão dada pela teoria de Enskog. A relação linear universal entre D_D^* e $\exp(S^{res})$ proposta por Dzugutov é:

$$D_D^* \equiv \frac{D}{\sigma^2\Gamma_E} = 0.049 \exp\left(\frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (48)$$

e foi testada com dados de MD de um conjunto diversificado de líquidos monoatômicos simples que vão desde fluidos HS e LJ até cobre líquido e chumbo líquido (Figura 2.4) [1].

Bretonnet [14] mostrou, através de uma análise às propriedades do fluido HS, que a Eq. (48) é válida somente numa gama restrita de densidades em torno de $\rho^* = 0.7$, a que corresponde uma entropia residual reduzida de cerca $S^{res}/Nk_B = -2.5$.

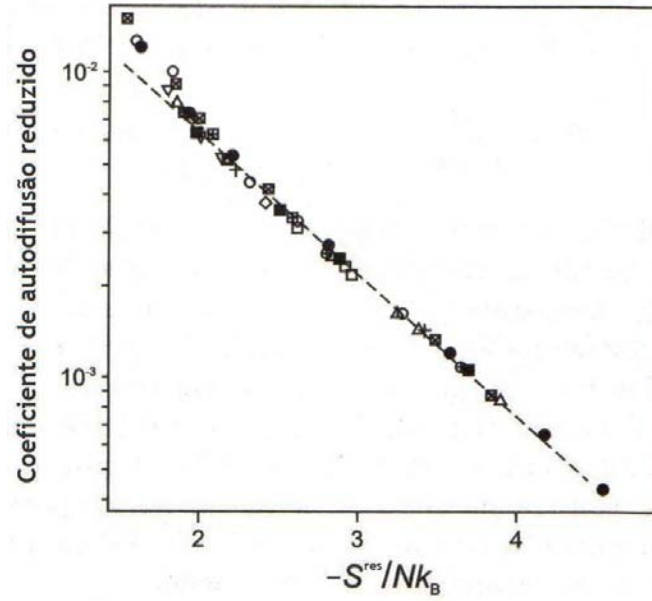


Figura 2.4. Coeficiente de autodifusão *versus* entropia residual para diversos fluidos, calculado de acordo com a abordagem de Dzugutov (1996). *Símbolos:* resultados para HS, LJ, dois componentes LJ, Pb líquido, Cu líquido, difusão de Ag em AgI, líquidos com ordem local icosaédrica; *linha a tracejado:* ajuste linear de Dzugutov (adaptada de Silva *et al.* [1]).

A análise estrutural, termodinâmica e das propriedades de transporte do fluido HS permitiu a Bretonnet apresentar uma nova expressão semi-empírica para a previsão dos coeficientes de difusão de fluidos densos simples, numa gama alargada de densidades:

$$D = \frac{\sigma}{8} \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{(1-\varphi)^4}{\varphi(2+\varphi)} \exp\left(\frac{6\varphi}{1-\varphi}\right) \exp\left(\frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (49)$$

Assume-se para σ a posição do primeiro pico da função de distribuição radial, $g(r)$.

A equação anterior pode escrever-se na forma equivalente:

$$D_B^* \equiv D \frac{8\varphi(2+\varphi)}{\sigma \left(\frac{\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} (1-\varphi)^4 \exp\left(\frac{6\varphi}{1-\varphi}\right)} = \exp\left(\frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (50)$$

3. Coeficientes de Autodifusão em função da Entropia Residual

A literatura prenuncia a existência de uma relação universal entre os coeficientes de autodifusão e uma propriedade estrutural do fluido, a entropia residual, que condensa os efeitos da temperatura e da densidade. Por esta razão, foi feito o cálculo e a representação do coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para um largo conjunto de dados de dinâmica molecular de vários fluidos modelo, com vista a averiguar a concordância dos resultados e a possibilidade de estender a relação universal a fluidos reais.

3.1. Base de Dados de Coeficientes de Autodifusão

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os dados de MD recolhidos na literatura para os fluidos HS e HSC. Devido à extensão dos dados referentes a fluidos LJ e reais, as Tabelas 3.3 e 3.4 contêm apenas um resumo da informação da base de dados. Para os fluidos reais, a Tabela 3.4 mostra as propriedades e constantes dos componentes estudados.

Tabela 3.1. Dados de MD para o fluido HS.

V/V_o	$\rho^{*\dagger}$	D'_{HS}	Ref.	V/V_o	$\rho^{*\dagger}$	D/D_E	Ref.
100	0.0141	1.02	[22]	18	0.0786	1.021	[23]
20	0.0707	1.04	[22]	10	0.1414	1.057	[23]
5	0.2828	1.16	[22]	5	0.2828	1.177	[23]
3	0.4714	1.34	[22]	4	0.3536	1.242	[23]
2	0.7071	1.27	[22]	3	0.4714	1.320	[23]
1.8	0.7857	1.15	[22]	2	0.7071	1.249	[23]
1.6	0.8839	0.84	[22]	1.8	0.7857	1.129	[23]
1.5	0.9428	0.58	[22]	1.7	0.8319	1.010	[23]
25	0.0566	1.014	[23]	1.6	0.8839	0.843	[23]

[†] Calculado neste trabalho.

Tabela 3.2. Dados de MD para o fluido HSC tirados de Smith *et. al.* [3].

n	φ	$\rho^{*\dagger}$	D'_{HSC}	n	φ	$\rho^{*\dagger}$	D'_{HSC}
1	0.1	0.1910	0.919	4	0.4	0.7639	0.02524
1	0.2	0.3820	0.3768	4	0.5	0.9549	0.00444
1	0.3	0.5730	0.1834	8	0.1	0.1910	0.307
1	0.4	0.7639	0.07925	8	0.2	0.3820	0.1012
1	0.4936	0.9427	0.02135	8	0.3	0.5730	0.03645
2	0.1	0.1910	0.6805	8	0.4	0.7639	0.01233
2	0.2	0.3820	0.2666	8	0.5	0.9549	0.001935
2	0.3	0.5730	0.1215	16	0.1	0.1910	0.1758
2	0.4	0.7639	0.04742	16	0.2	0.3820	0.0504
2	0.5	0.9549	0.00982	16	0.3	0.5730	0.01668
4	0.1	0.1910	0.479	16	0.4	0.7639	0.00506
4	0.2	0.3820	0.175	16	0.5	0.9549	0.000899
4	0.3	0.5730	0.07077				

[†] Calculado neste trabalho.

Na Tabela 3.1, V/V_o representa o volume molar do fluido relativo ao volume molar correspondente ao empacotamento máximo e equivale a $\sqrt{2}/\rho^*$, e D'_{HS} é o coeficiente de autodifusão do fluido HS reduzido pelo valor dado pela equação de Enskog:

$$D'_{HS} \equiv D_{HS}/D_E \quad (51)$$

Na Tabela 3.2, recorde-se que n é o número de segmentos rígidos que constituem a cadeia e φ é a fracção de empacotamento. D'_{HSC} corresponde ao coeficiente de autodifusão reduzido do fluido HSC, definido pelos autores como:

$$D'_{HSC} \equiv \frac{D_{HSC}}{\left(k_B T/m\sigma^2\right)^{1/2} \sigma^2} \quad (52)$$

Na Tabela 3.3 são mostradas as gamas de densidade e temperaturas reduzidas cobertas por cada autor para o fluido LJ. No total foi reunido um conjunto de 642 pontos para o coeficiente de autodifusão de LJ, numa gama de ρ^* entre 0.005 e 1.275 e de T^* entre 0.687 e 6.02. Os dados aparecem adimensionalizados de acordo com:

$$D'_{LJ} \equiv D_{LJ}/\sqrt{\varepsilon \sigma^2/m} \quad (53)$$

Tabela 3.3. Densidade e temperatura reduzidas e respectivas referências para os dados de MD do fluido LJ.

	NDP	ρ^*	T^*	Ref.
	4	0.5 – 1	1.08 – 6.02	[24]
	8	0.3 – 0.85	0.74 – 5.13	[25]
	54	0.2 – 1.113	0.71 – 4.58	[26]
	37	0.3 – 0.84	0.687 – 1.95	[27]
	32	0.3 – 1.05	0.75 – 4	[28]
	22	0.3 – 0.85	0.72 – 5.09	[29]
	25	0.3 – 0.85	0.75 – 4.4	[30]
	334	0.005 – 1.275	0.698757 – 6.004	[31]
	126	0.05 – 1	0.8 – 4	[32]
total	642	0.005 – 1.275	0.687 – 6.02	

Tabela 3.4. Referências para os dados experimentais, propriedades e constantes dos fluidos reais estudados.

n°	componente	M_w (g/mol)	T_c^+ (K)	P_c^+ (bar)	ω^+	NDP	Ref.
1	1,2-dicloroetano	98.959	561.00	53.70	0.288	23	a
2	1,3,5-trimetilbenzeno	120.195	637.3	31.3	0.399	15	b
3	1,4-dioxano	88.106	587.00	52.08	0.280	3	c
4	1-pentanol	88.150	586.15	38.80	0.594	85	d
5	1-propanol	136.2	702.30	36.4	0.7589	5	e
6	2-pentanol	88.150	552.00	38.80	0.675	39	d
7	2-propanol	60.096	508.3	47.6	0.665	5	e
8	3-pentanol	88.150	547.00	38.80	0.675	45	d
9	acetona	58.080	508.1	47.0	0.304	3	c
10	acetonitrilo	41.053	545.5	48.3	0.327	68	c, f
11	água	18.015	647.13	220.55	0.345	41	g
12	água pesada	20.031	643.55	219.41	0.368	102	h, i
13	amónia	17.031	405.65	112.78	0.252	65	j, k, l
14	árgon	39.948	150.8	48.7	0.001	21	m, n
15	azoto	28.013	126.2	33.9	0.039	11	m, o
16	benzeno	78.114	562.2	48.9	0.212	82	p, q, r
17	dióxido de carbono	44.010	304.1	73.8	0.239	265	l, o, s, t, u, v, w
18	dissulfureto de carbono	76.131	552	79.0	0.109	29	x
19	monóxido de carbono	28.010	132.9	35.0	0.066	9	y
20	clorofórmio	119.377	536.40	54.72	0.203	102	z, aa
21	ciclohexano	98.189	572.2	34.7	0.236	39	bb
22	ciclopentano	70.134	511.76	45.02	0.194	21	cc
23	deutério	4.032	38.4	16.5	-0.137	49	dd
24	diclorometano	84.932	510.00	60.8	0.192	38	aa
25	etano	30.070	305.4	48.8	0.099	71	ee, ff

26	etanol	46.069	513.9	61.4	0.644	86	c, e, gg, hh
27	etileno	28.054	282.4	50.4	0.089	25	ii
28	fluoreto de hidrogénio	20.006	461.15	64.85	0.383	50	jj, kk
29	hexafluoreto de enxofre	146.054	318.7	37.6	0.286	15	ll, mm
30	hexafluorobenzeno	186.056	516.73	32.73	0.395	38	nn
31	hidrogénio	2.016	33.0	12.9	-0.216	65	dd, oo, pp, qq
32	isopentano	72.150	460.43	33.81	0.228	22	cc
33	kripton	83.800	209.4	55.0	0.005	66	rr, ss, tt
34	metano	16.043	190.4	46.0	0.011	56	m, ee, ff
35	metanol	32.042	512.6	80.9	0.556	114	c, e, gg, uu
36	metanol OD	33.05	512.6	80.9	0.556	56	vv
37	metilamina	31.057	430.05	74.58	0.218	39	ww
38	metilciclohexano	98.189	572.2	34.7	0.236	31	xx
39	n,n-dimetilformamida	73.095	647.00	44.20	0.376	19	yy
40	n-decano	142.286	617.7	21.2	0.489	6	ff
41	Néon	20.183	44.4	27.1	-0.029	5	m
42	n-heptano	100.205	540.3	27.4	0.349	3	zz
43	n-hexano	86.178	507.5	30.1	0.299	65	ff, aaa
44	n-metilacetamida	73.095	718.00	49.80	0.435	5	bbb
45	n-metilformamida	59.068	721.0	56.20	0.192	29	yy
46	n-octano	114.232	568.8	24.9	0.398	49	ff, ccc
47	octametilciclotetrasiloxano	296.618	586.50	13.32	0.589	7	ddd
48	oxigénio	31.999	154.58	50.43	0.022	5	m
49	perfluorociclobutano	200.031	388.37	27.78	0.356	59	eee
50	propano	44.094	369.8	42.5	0.153	84	ee
51	piridina	79.101	619.95	56.34	0.239	55	fff
52	tetraclorometano	153.823	556.4	45.6	0.193	42	p, hh, ggg, hhh
53	tetrafluorometano	88.005	227.6	37.4	0.177	68	iii, jjj
54	tetraidrofurano	72.107	540.1	51.9	0.217	3	c
55	tetrametilsilano	88.225	450.40	28.14	0.224	42	r
56	tolueno	92.141	591.8	41.0	0.236	54	ccc
57	triclorofluorometano	137.368	471.20	44.08	0.184	13	mm
58	trimetilamina	59.111	433.25	40.73	0.209	49	ww
59	xénon	131.300	289.7	58.4	0.008	9	kkk

[†] As propriedades dos componentes números 1, 3, 4, 6, 8, 11, 12, 13, 20, 22, 24, 28, 30, 32, 37, 39, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 55, 57 e 58 foram retirados de Yaws [33] e as dos restantes de Reid *et al.* [10]. ^aMalhotra *et al.* [34], ^bEasteal e Woolf (1987) [35], ^cHolz e Mao [36], ^dKarger *et al.* (1995) [37], ^ePratt e Wakeham [38], ^fHurle e Woolf [39], ^gHarris e Woolf [40], ^hWilbur *et al.* [41], ⁱDeFries e Jonas [42], ^jPaul e Watson [43], ^kBaker [44], ^lGross *et al.* [45], ^mWinn [46], ⁿMifflin e Bennett [47], ^oStiel e Thodos [48], ^pMcCool *et al.* [49], ^qCollings e Woolf [50], ^rParkhurst e Jonas [51], ^sRobinson e Stewart [52], ^tO'Hern e Martin [53], ^uEtesse *et al.* [54], ^vNaghizadeh e Rice [55], ^wMueller e Cahill [56], ^xWoolf [57], ^yAmdur e Shuler [58], ^zHarris *et al.* [59], ^{aa}Prielmeier e Ludemann [60], ^{bb}Jonas *et al.* [61], ^{cc}Enninghorst *et al.* [62], ^{dd}Chen *et al.* [63], ^{ee}Greiner-Schmid *et al.* [64], ^{ff}Helbaek *et al.* [65], ^{gg}Karger *et al.* (1990) [66], ^{hh}Rathbun e Babb [67], ⁱⁱTakahashi [68], ^{jj}Karger *et al.* [69], ^{kk}O'Reilly [70], ^{ll}Coelho *et al.* [71], ^{mm}DeZwaan e Jonas [72], ⁿⁿHogenboom *et al.* [73], ^{oo}Bendt [74], ^{pp}Chen *et al.* [75], ^{qq}Lipsicas [76], ^{rr}Carelli [77], ^{ss}Weissman e Dubro [78], ^{tt}Durbin e Kobayashi [79], ^{uu}Hurle *et al.* [80], ^{vv}Jonas e Akai [81], ^{ww}Chen *et al.* [82], ^{xx}Jonas *et al.* [83], ^{yy}Easteal e Woolf (1985) [84], ^{zz}Moore e Wellek [85], ^{aaa}Harris (1982) [86], ^{bbb}Williams *et al.* [87], ^{ccc}Harris *et al.* (1993) [88], ^{ddd}Easteal e Woolf (1984) [89], ^{eee}Finney *et al.* [90], ^{fff}Fury *et al.* [91], ^{ggg}Colling e Mills [92], ^{hhh}Watts *et al.* [93], ⁱⁱⁱRugheimer e Hubbard [94], ^{jjj}Khoury e Kobayash [95], ^{kkk}Amdur e Schatzki [96].

3.2. D_{11} para Esferas Rígidas (HS)

A Eq. (41) apresentada no capítulo anterior permite calcular a entropia residual de um fluido genérico. No caso particular de fluidos cujo potencial contabiliza apenas a repulsão entre as moléculas esta reduz-se a:

$$\frac{S^{res}}{Nk_B} = - \int_0^\varphi \frac{Z-1}{\varphi} d\varphi \quad (54)$$

Este integral pode ser resolvido analiticamente para o fluido HS. No caso deste trabalho empregou-se a EoS de Carnahan-Starling (Eq. (26)) para explicitar Z devido à sua elevada precisão:

$$\frac{S^{res}}{Nk_B} = - \varphi \frac{4-3\varphi}{(1-\varphi)^2} \quad (55)$$

Encontrando-se os dados de MD para o fluido HS em termos de V/V_o , facilmente se obtém φ através das relações dadas pela Eq. (14). Para exprimir o coeficiente de autodifusão reduzido segundo as abordagens de Rosenfeld, Dzugutov e Bretonnet foi necessário proceder à manipulação dos dados de D'_{HS} publicados:

$$D_R^* = \frac{3}{8\sqrt{\pi} g(\sigma)(\rho^*)^{2/3}} D'_{HS} \quad (56)$$

$$D_D^* = \frac{3}{32\pi g^2(\sigma)(\rho^*)^2} D'_{HS} \quad (57)$$

$$D_B^* = \frac{3\varphi(2+\varphi)}{\pi g(\sigma)\rho^*(1-\varphi)^4 \exp\left(\frac{6\varphi}{1-\varphi}\right)} D'_{HS} \quad (58)$$

calculando-se $g(\sigma)$ pela equação de CS (Eq. (9)), conhecido o φ .

A representação gráfica dos resultados obtidos em escala semi-logarítmica, juntamente com as previsões dadas pelos modelos de Rosenfeld, Dzugutov e Bretonnet e as linearizações obtidas neste trabalho nas mesmas gamas, encontram-se nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3.

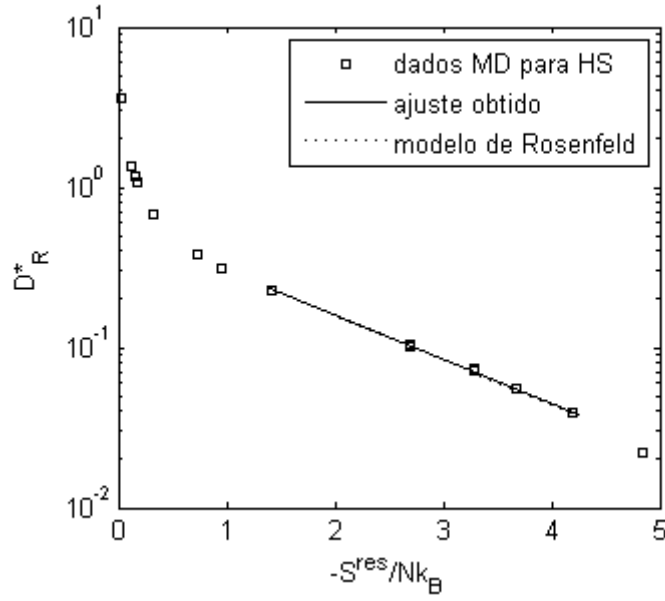


Figura 3.1. Coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para o fluido de esferas rígidas obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Rosenfeld [12].

Para o fluido esfera rígida, as reduções de Rosenfeld e Dzuguvov dão origem a resultados semelhantes (Figuras 3.1 e 3.2), observando-se difusividades reduzidas elevadas para uma entropia residual próxima de zero (limite de gás ideal), seguida de uma zona onde se verifica alguma linearidade, como previsto pelos autores.

Na gama de entropia residual que Rosenfeld estudou para o fluido HS, foi feito um ajuste aos dados de MD de acordo com a Eq. (25), que deu origem à função:

$$D_{R,tese}^* = 0.5609 \exp\left(0.6308 \frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (59)$$

Os parâmetros a e b resultantes são bastante semelhantes aos propostos por Rosenfeld para HS (Eq. (45), $a = 0.585$ e $b = 0.65$), como se pode confirmar também pela sobreposição das rectas na Figura 3.1.

Fazendo um ajuste na região estudada por Dzugutov, otimizando agora um único parâmetro (a) tal como o seu modelo preconiza, dá origem a resultados distintos dos que este apresenta (Eq. (48), $a = 0.049$):

$$D_{D,tese}^* = 0.0942 \exp\left(\frac{S^{res}}{Nk_B}\right) \quad (60)$$

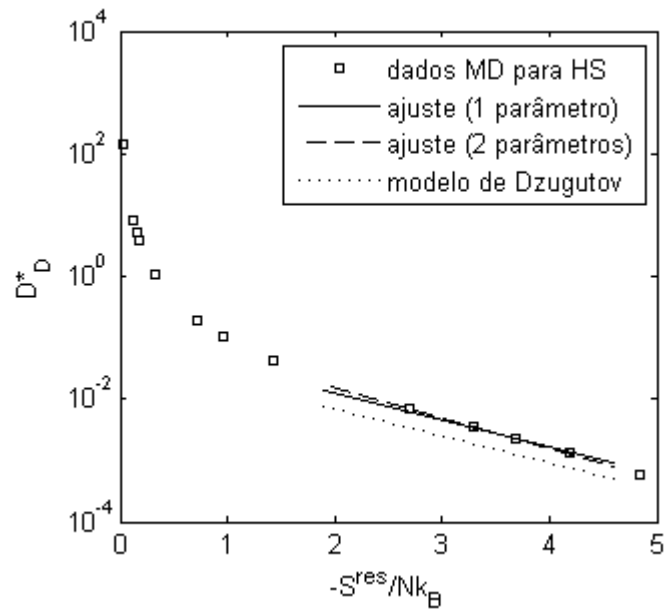


Figura 3.2. Coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para o fluido de esferas rígidas obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Dzugutov [13].

A diferença entre as constantes pré-exponenciais origina uma translação vertical evidente entre as rectas de ajuste, na Figura 3.2, devido à diferença entre as ordenadas na origem resultantes.

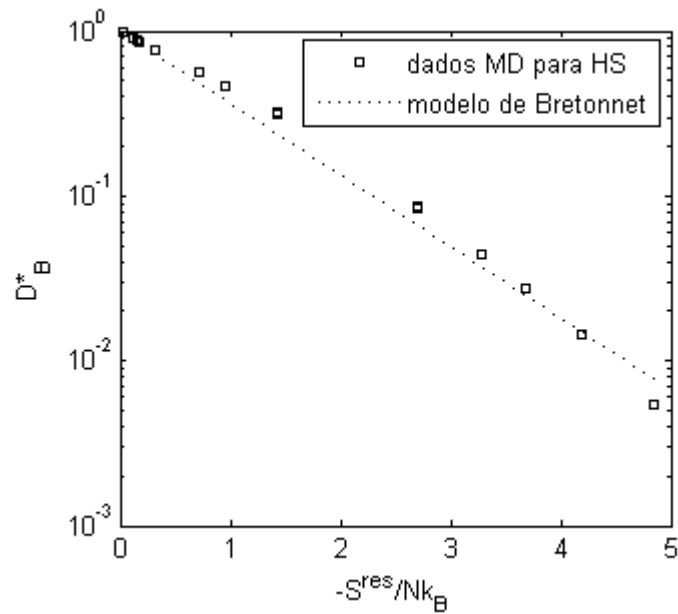


Figura 3.3. Coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para o fluido de esferas rígidas obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Bretonnet [14].

Já a redução de Bretonnet (Eq. (50)) tem um efeito de imediata linearização dos dados de MD em toda a gama de densidades, comparando-se a Figura 3.3 com as duas anteriores. O seu modelo, mesmo sem parâmetros ajustáveis, acompanha razoavelmente o andamento dos pontos experimentais, embora não o faça de um modo totalmente correcto por não prever a presença de uma ligeira concavidade (voltada para baixo), como se verifica existir. Apesar disso, é a redução de Bretonnet que tem maior sucesso na obtenção de uma relação linear entre o coeficiente de autodifusão reduzido de HS e a entropia residual, em toda a gama da variável independente.

3.3. D_{11} para Lennard-Jones (LJ)

A entropia residual do fluido LJ pode ser obtida utilizando-se a EoS MBWR (Eq. (31)) para o cálculo do factor de compressibilidade. Dado que esta se encontra em função de ρ^* e T^* , é conveniente usar a Eq. (42) para a resolução do integral. Apesar de se tratar de uma EoS simples e o integral possuir solução analítica, a dimensão da equação levou a que o cálculo tenha sido realizado com recurso ao software Maple 13.

Obteve-se a expressão correspondente para a entropia residual, utilizando quer as constantes x_i de Nicolas *et al.* [18] quer as de Johnson *et al.* [19]. As equações não são apresentadas neste documento pois, em conjunto com as de fluidos reais a tratar na secção 3.5, ocupar-se-iam dezenas de páginas. Dado que a maioria dos coeficientes de autodifusão se encontra na forma reduzida indicada na secção 3.1, tornou-se mais uma vez necessária a sua manipulação para a obtenção das reduções pretendidas:

$$D_R^* = \frac{(\rho^*)^{1/3}}{(T^*)^{1/2}} D_{LJ}' \quad (61)$$

$$D_D^* = \frac{D_{LJ}'}{4\sqrt{\pi}g(\sigma)\rho^*(T^*)^{1/2}} \quad (62)$$

$$D_B^* = \frac{8}{\sqrt{\pi}(T^*)^{1/2}} \frac{\varphi(2+\varphi)}{(1-\varphi)^4 \exp\left(\frac{6\varphi}{1-\varphi}\right)} D_{LJ}' \quad (63)$$

No caso particular de Levesque e Verlet [29], é ainda necessário um factor multiplicativo de $\sqrt{48}$ para a obtenção das difusividades reduzidas equivalentes.

Dado que a utilização dos parâmetros da equação de estado ajustados por Nicolas *et al.* e por Johnson *et al.* dão origem a resultados muito semelhantes, optou-se pela apresentação dos resultados calculados com os parâmetros mais actuais e rigorosos publicados pelo segundo autor (Figuras 3.4, 3.5 e 3.6), tal como se discutiu no Capítulo 2.

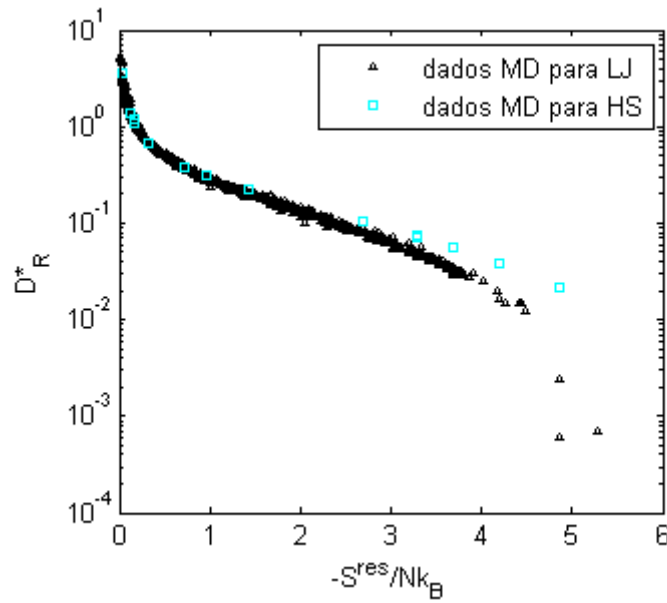


Figura 3.4. Coeficientes de autodifusão reduzidos *versus* entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com a abordagem de Rosenfeld [12].

As diferenças entre as três leis de redução (Rosenfeld, Dzugutov e Bretonnet) são agora bem evidentes. Tendo em conta o objectivo da obtenção de uma relação universal entre a difusividade e a entropia residual para os diversos fluidos, as abordagens de Dzugutov e Bretonnet (Figuras 3.5 e 3.6) dão origem a uma dispersão não aceitável dos dados computacionais do fluido LJ. Embora de forma não linear, parece ser a redução de Rosenfeld a única a conseguir relacionar as duas propriedades através de uma curva singular (Figura 3.4).

Com a excepção do modelo de Rosenfeld, os dos restantes autores ficam muito aquém da correcta retratação dos pontos experimentais, como se observa na comparação fornecida na Figura 3.7. O modelo de Bretonnet, que possui elevada precisão para fluido HS em toda a gama, falha claramente na representação dos dados do fluido LJ, tal como acontece com o

modelo monoparamétrico de Dzugutov, mesmo reajustando o parâmetro a ao novo conjunto de dados. Só o modelo de Rosenfeld tem capacidade de adequação aos dados de MD, sem grande necessidade de nova otimização dos seus parâmetros, podendo mesmo estender-se até entropias residuais bastante baixas (fora da gama apresentada) sem perda de precisão.

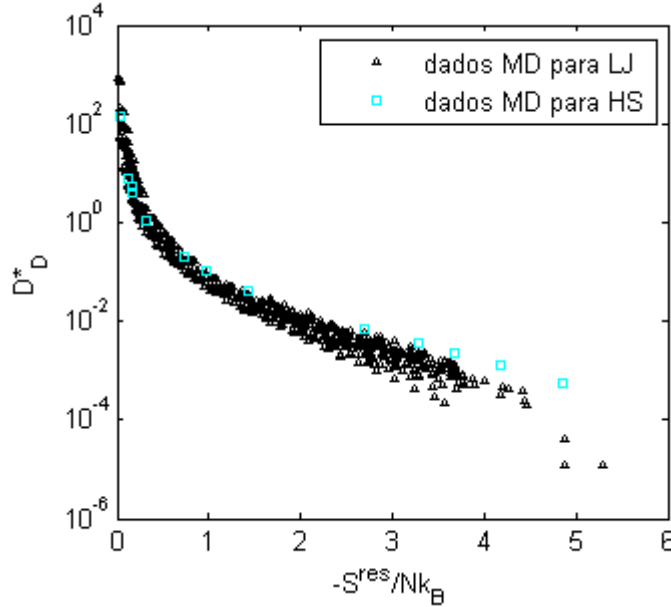


Figura 3.5. Coeficientes de autodifusão reduzidos *versus* entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com a abordagem de Dzugutov [13].

A desejável sobreposição entre os dados para os fluidos HS e LJ utilizando a redução de Rosenfeld é também evidente na Figura 3.4, observando-se apenas uma compreensível diferença para entropias residuais elevadas onde a menor difusividade do fluido LJ se deve à existência de atracção entre as moléculas, inexistente no fluido HS.

Assim, os resultados obtidos para os fluidos HS e LJ através da abordagem de Rosenfeld evidenciam a existência de um comportamento universal, tendo-se optado pela adopção desta forma de redução para os restantes fluidos.

3.4. D_{11} para Cadeias de Esferas Rígidas (HSC)

Tratando-se de um fluido cujo potencial contabiliza apenas a repulsão entre as moléculas, a entropia residual do fluido HSC pode ser calculada do mesmo modo que a de HS através da Eq. (54), utilizando-se agora uma EoS apropriada para o factor de compressibilidade, como a equação de Kim-Bae [17].

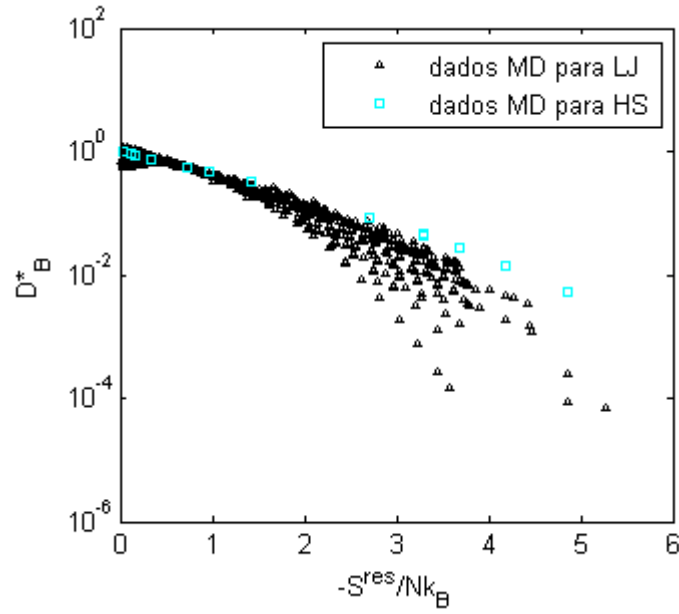


Figura 3.6. Coeficientes de autodifusão reduzidos *versus* entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com a abordagem de Bretonnet [14].

Esta permite a utilização de uma série de equações para o termo de referência (ver Eq. (27)), dado que se trata de um modelo de perturbação cujo núcleo é o fluido HS. Por essa razão, a EoS de Kim-Bae foi testada usando os dados de MD e MC de factor de compressibilidade de fluidos HSC com $n = 1, 2, 4, 8, 15, 16, 50$ e 200 , retirados de Smith *et al.* [3], Barker e Henderson [97] e Gao e Weiner [98]. Compararam-se os resultados obtidos adoptando as EoS para HS de Percus-Yevick-Thiele (PYT), Percus-Yevick-Frisch (PYF), Kolafa (K), Carnahan-Starling (CS) e Carnahan-Starling modificada (CS mod.), tendo-se obtido uma melhor concordância com os dados computacionais utilizando os modelos de Kolafa e CS. Confirma-se que a Eq. (29) para o termo de ligação (Z^{chain}) fornece sistematicamente melhores resultados que a Eq. (28). Apresenta-se na Figura 3.8 uma representação para $n = 15$, a título de exemplo, que comprova as conclusões apresentadas atrás. Após esta análise, optou-se pela equação de Kim-Bae com Z^{HS} calculado pela equação de CS e Z^{chain} pela Eq. (29).

A integração correspondente dá origem à seguinte expressão para a entropia residual do fluido HSC:

$$\frac{S^{res}}{-Nk_B} = \frac{n}{(1-\varphi)^2} - 2\frac{n}{1-\varphi} - 3n + (n-1) \ln \left(\frac{(1-\varphi)^3}{1-\varphi/2} \right) \quad (64)$$

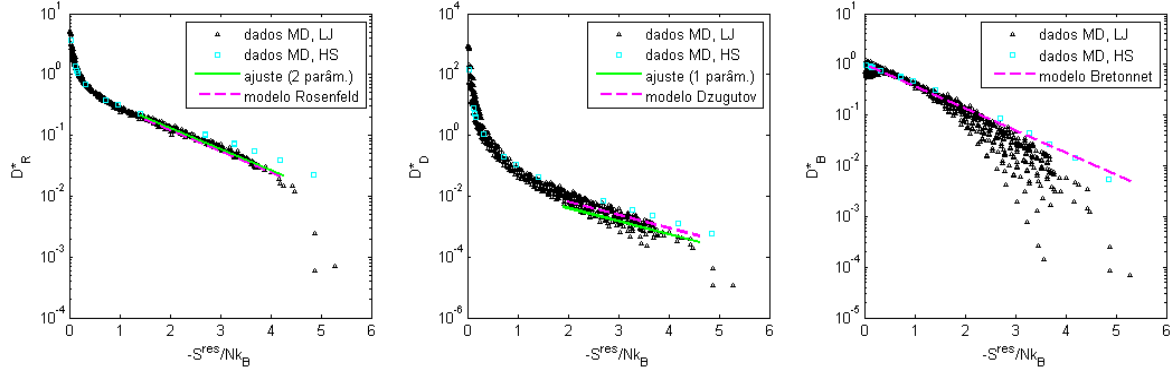


Figura 3.7. Coeficientes de autodifusão reduzidos *versus* entropia residual para LJ e HS obtidos neste trabalho, de acordo com as abordagens de Rosenfeld [12], Dzугutov [13] e Bretonnet [14].

Para a obtenção dos coeficientes de autodifusão reduzidos segundo a abordagem de Rosenfeld a partir dos dados de D_{HSC}^* , definido no subcapítulo 3.1, é necessário aplicar a transformação:

$$D_R^* = (6\phi/\pi)^{1/3} D_{HSC}^* \quad (65)$$

Os resultados que constam na Figura 3.9 mostram que o comportamento universal verificado até então para os restantes fluidos modelo, utilizando a redução de Rosenfeld, deixa de se observar para o fluido HSC. De facto, há uma marcada diferença entre a evolução dos coeficientes de autodifusão reduzidos das cadeias de esferas rígidas com o número de segmentos esféricos que as constituem. O aumento deste conduz a um valor de entropia residual progressivamente mais afastado de zero (para a mesma difusividade reduzida), pois o crescimento do comprimento das cadeias torna as moléculas cada vez mais afastadas do comportamento de gás ideal.

Estes resultados não deixam dúvidas sobre a não validade das relações lineares universais propostas na literatura para uma grande variedade de fluidos. A condensação dos coeficientes de autodifusão de fluidos HSC com valores distintos de n numa só linha e possível obtenção de uma relação universal para todos os fluidos requer um outro tipo de relação com a entropia residual.

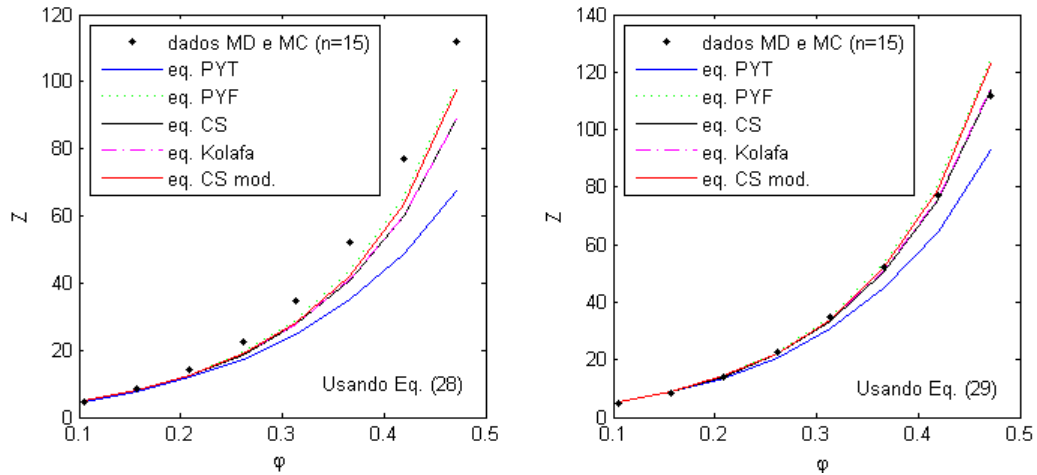


Figura 3.8. Dados de simulação computacional para o factor de compressibilidade do fluido HSC com $n = 15$, juntamente com os resultados obtidos com a equação de Kim-Bae [17].

3.5. D_{11} para Fluidos Reais

O cálculo da entropia residual de um fluido real acaba por ser mais complexo do que os anteriores. Apesar de a equação de Peng-Robinson, Eq. (32), ser bastante simples e possuir até uma forma explícita em Z (em função da densidade molar e da temperatura), a resolução do integral da Eq. (40) torna-se muito problemática para líquidos. A dificuldade prende-se com o facto de os líquidos serem praticamente incompressíveis, pelo que, a uma dada temperatura, pequenos desvios de ρ provocam grandes variações de pressão e assim de Z . Esta situação originou inclusivamente resultados sem significado físico, como por exemplo pressões ou factores de compressibilidade negativos fornecidos pela EoS para os pares temperatura-densidade publicados com os coeficientes de autodifusão. Assim, sempre que os autores apresentavam os dados na forma (P, T, ρ, D_{11}) , calculava-se previamente a densidade correspondente ao par (P, T) ; quando forneciam (P, ρ, D_{11}) , os seus pontos não eram incluídos na base de dados; no caso de reportarem apenas (P, T, D_{11}) , o problema não se colocava e os pontos eram aceites.

Vários autores apresentam coeficientes de autodifusão para líquido e vapor saturados. Nestes casos, calculavam-se primeiramente as três densidades e rejeitava-se o valor intermédio que não possui significado físico. Depois, associavam-se os valores publicados de D_{11} às densidades correspondentes, atendendo às suas ordens de grandeza: a baixas

densidades atribuíam-se os valores mais elevados de D_{11} (vapor saturado) e vice-versa (líquido saturado).

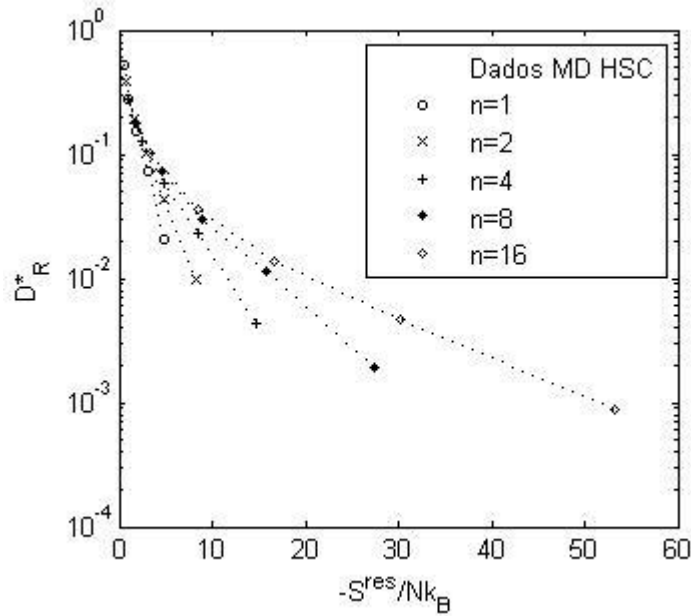


Figura 3.9. Coeficiente de autodifusão reduzido *versus* entropia residual para o fluido HSC obtido neste trabalho, de acordo com a abordagem de Rosenfeld [12]. *Linha a tracejado*: orientação visual.

A solução analítica do integral que permite calcular a entropia residual com a equação de Peng-Robinson pode encontrar-se em livros de texto como Lira *et al.* [15]. Estes autores fornecem o integral em $b\rho_m$:

$$\int_0^{b\rho_m} T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d(b\rho_m)}{b\rho_m} = -\frac{F(T_r)}{\sqrt{8}} \ln \left[\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b\rho_m}{1 + (1 - \sqrt{2})b\rho_m} \right] \quad (66a)$$

$$\int_0^{b\rho_m} (Z - 1) \frac{d(b\rho_m)}{b\rho_m} = -\ln(1 - b\rho_m) - \frac{a}{bRT\sqrt{8}} \ln \left[\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b\rho_m}{1 + (1 - \sqrt{2})b\rho_m} \right] \quad (66b)$$

onde

$$F(T_r) = \frac{-a}{bRT} - \frac{a_c \kappa \sqrt{\alpha T_r}}{bRT} \quad (66c)$$

O coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld pode, neste caso, ser calculado directamente através da Eq. (44) para cada componente.

Os resultados para o conjunto dos 59 fluidos reais compilados neste trabalho encontram-se na Figura 3.10. Nesta, é evidente a não universalidade da relação proposta por Rosenfeld, dado que os diferentes componentes dão origem a comportamentos distintos, que não são traduzidos por uma curva única.

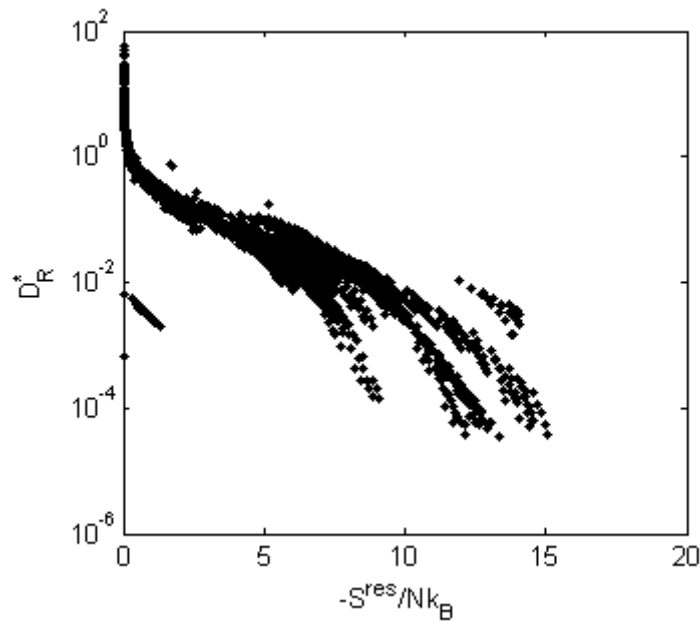


Figura 3.10. Coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld *versus* entropia residual calculada com a EoS de Peng-Robinson (1976) para 59 fluidos reais (base de dados na Tabela 3.4).

Em alguns compostos a diferença de comportamento é mais evidente, nomeadamente o hidrogénio cujo coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld apresenta valores duas ordens de grandeza inferiores aos dos restantes fluidos reais, na zona de entropia residual próxima de zero. O cálculo e representação sequenciais que originaram esta figura permitiu verificar que existe, tal como no caso do fluido HSC, uma relação entre o comprimento das cadeias e o valor de entropia residual obtido (maior afastamento de zero para tamanhos superiores). Este comportamento pode ser verificado para a série de n-alcanos, cujos resultados constam na Figura 3.11.

Verifica-se que existe uma distinção clara entre a evolução do coeficiente de autodifusão com a entropia residual dos hidrocarbonetos saturados lineares de cadeia curta até aos de cadeia longa. Pode observar-se ainda que os pontos experimentais respeitantes ao mesmo componente possuem alguma dispersão, em vez de se encontrarem sobre uma linha única, especialmente com o aumento da cadeia carbonada.

De acordo com a abordagem de Rosenfeld e utilizando a equação de PR é, assim, impossível dispor os fluidos reais numa representação singular dos coeficientes de autodifusão em função da entropia residual, o que anula completamente o carácter universal desta relação.

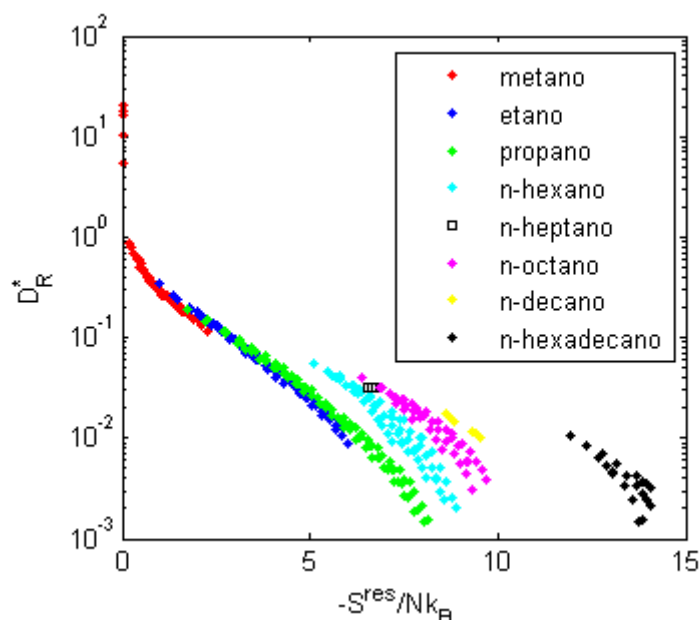


Figura 3.11. Coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld *versus* entropia residual calculada com a EoS de Peng-Robinson (1976) para o conjunto de n-alcanos da base de dados.

Apesar de a EoS de Peng-Robinson ter uma grande importância histórica e larga aplicação, não traduz bem o comportamento de moléculas com elevada assimetria. Por essa razão, o cálculo da entropia residual de alguns fluidos reais foi igualmente realizado utilizando a EoS de Chiew *et al.* [21], que contabiliza já os efeitos do comprimento, forma e energia de moléculas longas do tipo cadeia. A complexidade desta equação conduziu-nos também a resolver no Maple 13 o integral para obtenção da entropia residual. Este integral foi resolvido directamente em ρ (Eq. (40)), uma vez que a equação de Chiew *et al.* se encontra

em função da temperatura e da densidade em número. Desta forma tornou-se necessário efectuar o cálculo numérico prévio da densidade correspondente à pressão e à temperatura dos dados experimentais, utilizando-se como estimativa inicial a densidade já calculada pela equação de PR. Este procedimento foi testado para um pequeno conjunto de dados de pressão de vapor e densidade do líquido saturado do propano [99] e do n-butano [100], tendo-se obtido desvios (raiz quadrada da média do quadrado dos desvios) para a densidade do líquido saturado de acordo com os apresentados por Chiew *et al.* [21] para os mesmos fluidos. Os resultados para os coeficientes de autodifusão do conjunto de n-alcenos obtidos agora com a EoS de Chiew *et al.* são apresentados na Figura 3.12.

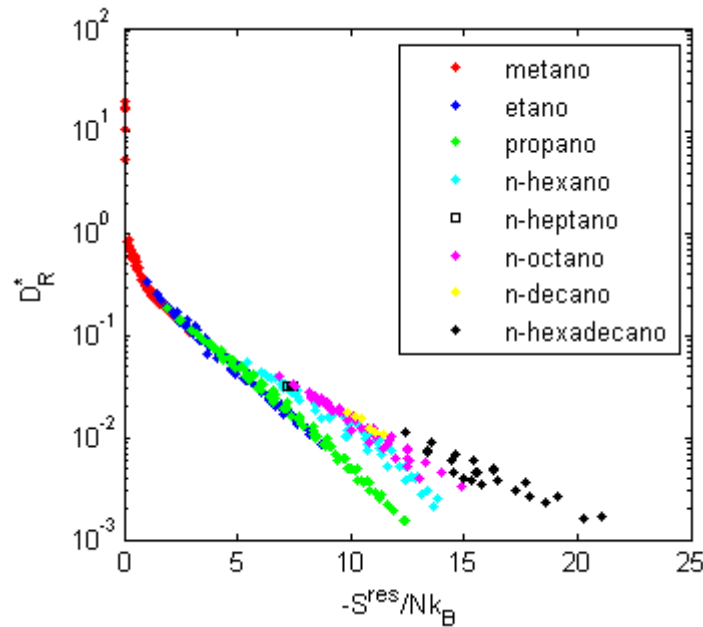


Figura 3.12. Coeficiente de autodifusão reduzido segundo a abordagem de Rosenfeld *versus* entropia residual calculada com a EoS de Chiew *et al.* [21] para o conjunto de n-alcenos da base de dados.

Verifica-se um aumento da entropia residual para o mesmo componente, comparativamente ao valor calculado com a EoS de Peng-Robinson (Figura 3.11), contudo a linearidade para entropias crescentes é melhorada. Ainda assim, permanecem as diferenças de acordo com o comprimento da cadeia carbonada, não correspondendo a uma relação universal para uma vasta gama de fluidos, como indicado pelo autor desta lei de redução.

3.6. Relação Universal para D_{11}

Os resultados obtidos neste trabalho para os diferentes fluidos modelo e reais mostram a necessidade de obtenção de uma outra relação entre o coeficiente de autodifusão reduzido e a entropia residual. De facto, e surpreendentemente, as leis de redução publicadas na literatura falham o seu propalado comportamento universal. Esta situação contradiz, em particular, o artigo de Dzугutov publicado na *Nature* [13], onde este afirma que a sua relação $D^* = D^*(S^{\text{res}})$ tem carácter universal, ao aplicá-la a fluidos HS, LJ, dois componentes LJ, chumbo líquido, cobre líquido, difusão de Ag em AgI, líquidos com ordem local icosaédrica, etc. Desta forma, pretendeu-se nesta dissertação não só identificar as fragilidades e a parcialidade das expressões propostas por diversos autores e em particular Dzугutov, mas também propor uma relação que evidenciasse carácter universal. Para isso, foi feita uma série de representações gráficas com as duas propriedades (Table 2D) para o conjunto total de dados de autodifusividades compilado, tendo-se obtido a relação universal apresentada na Figura 3.13. Esta inclui todos os sistemas desde HS e LJ até HSC e fluidos reais, onde as diferenças eram consideráveis, num total de 3281 pontos representando o conjunto dos quatro tipos de fluido. A sua expressão matemática é:

$$\begin{aligned} -\ln(D_R^*) &= \frac{-0.57630 + 0.463342X}{1 + 0.029995X} \\ X &\equiv -\ln\left(\frac{-S^{\text{res}}/Nk_B}{D_R^*}\right) \end{aligned} \tag{67}$$

Este é um resultado importante na medida em que se torna possível estimar o coeficiente de autodifusão em função da entropia residual apenas, para fluidos que compreendam interações repulsivas e/ou atractivas, moléculas esféricas ou altamente assimétricas, tal como as cadeias alifáticas estudadas atrás. Importa realçar que na base de dados de fluidos reais compilada neste trabalho se incluiu uma variedade de compostos polares, apolares, simétricos e assimétricos, com o intuito de validar a universalidade da Eq. (67).

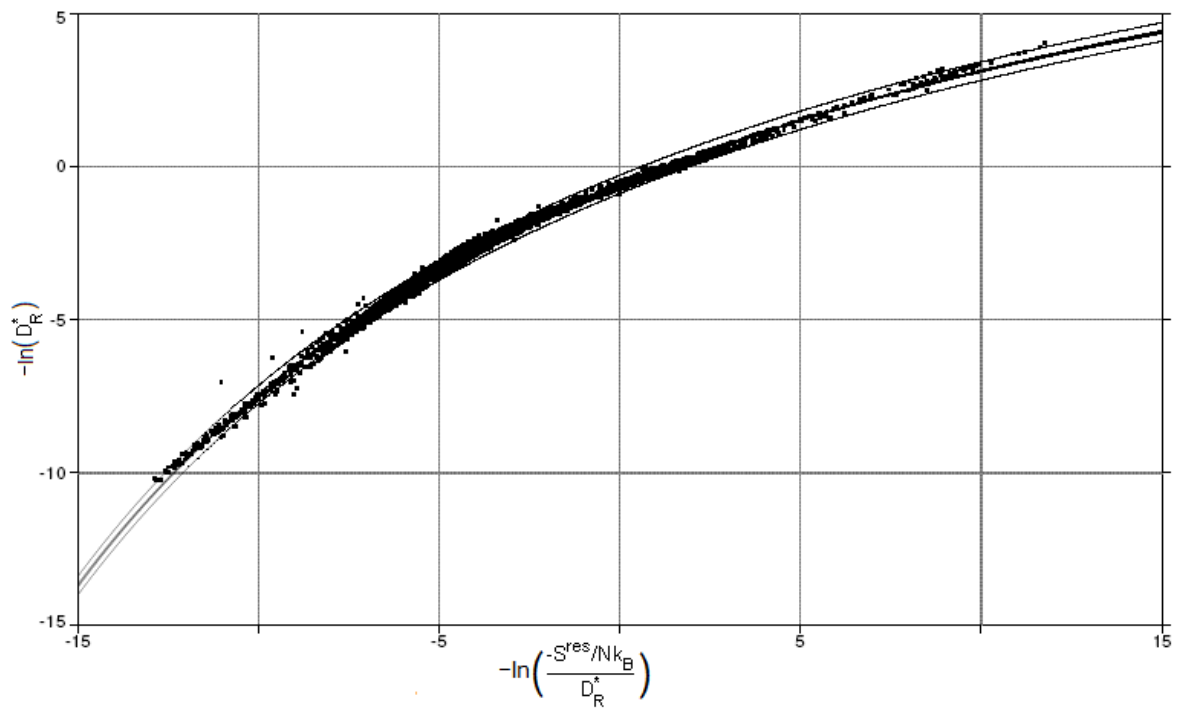


Figura 3.13. Coeficientes de autodifusão reduzidos *versus* entropia residual para HS, HSC, LJ e fluidos reais, num total de 3281 pontos experimentais e de MD. A curva corresponde à relação universal proposta neste trabalho (Eq. (67)), onde se mostra o intervalo de confiança a 95%.

4. Conclusões

Neste trabalho estudaram-se os coeficientes de autodifusão de fluidos modelo e reais, dada a sua importância para o desenvolvimento de equações para estimar as difusividades binárias de Fick. A abordagem focada foi a das leis de redução baseadas na entropia residual, que pressupõem existir uma relação universal entre o coeficiente de autodifusão reduzido e a entropia residual de um fluido: $D^* = D^*(S^{\text{res}})$. Foram analisadas equações de estado para o cálculo de S^{res} e as leis de redução mais importantes devidas a Rosenfeld, Dzugutov e Bretonnet.

Relativamente às equações de estado, seleccionaram-se as de Carnahan-Starling para HS, Kim-Bae para HSC, Nicolas *et al.* e Johnson *et al.* para LJ, e Peng-Robinson e Chiew *et al.* para fluidos reais.

A equação de Kim-Bae, eleita para HSC, é aplicável a moléculas compostas por n segmentos rígidos esféricos, integrando um termo HS de referência e outro de ligação. Seleccionou-se a equação de CS como referência HS e a sua derivada para o termo de ligação após comparação com dados de simulação computacional de HSC tirados da literatura.

A equação de Nicolas *et al.* foi adoptada para LJ por se tratar de uma das equações com maior sucesso na representação dos dados computacionais deste fluido. Neste trabalho, os cálculos foram efectuados com os parâmetros originais de Nicolas *et al.* e com os re-optimizados posteriormente por Johnson *et al.*, tendo-se concluído que fornecem resultados muito semelhantes.

No caso de substâncias reais, para além da EoS de Peng-Robinson adoptou-se a equação de Chiew *et al.* por contabilizar os efeitos de comprimento, forma e energia de moléculas longas do tipo cadeia, que se encontram, por exemplo, no estudo de n-alcenos.

Quanto às leis de redução encontradas na literatura, concluiu-se que dão origem a resultados que não confirmam a universalidade defendida pelos seus autores, em particular a de Dzugutov proposta em 1996 num artigo da *Nature*. De facto, após se compilar uma extensa base de dados de fluidos modelo (HS, LJ, HSC) e reais (polares, apolares, simétricos e assimétricos), num total de 3281 pontos experimentais e de dinâmica molecular, foi possível testar a validade das expressões propostas e mostrar que aparecem diferenças significativas entre os resultados obtidos para os vários fluidos e até entre

fluidos do mesmo tipo, quando se considera o efeito do tamanho das cadeias (fluidos cadeia de esferas rígidas e reais).

A investigação conduzida permitiu concluir que a abordagem de Rosenfeld, datada de 1977, é a que ainda fornece melhores resultados, embora este autor tenha sido o primeiro a propor uma relação deste tipo.

Para o fluido HS, mostrou-se nesta dissertação que as abordagens de Rosenfeld e de Dzugutov dão resultados semelhantes, mas que não correspondem à relação linear prevista pelos seus modelos em toda a gama de S^{res} . Foi a abordagem de Bretonnet que conduziu a melhores resultados, pois linearizou as difusividades em toda a gama de entropia residual. No entanto, qualquer uma das três abordagens permitiu dispor os pontos sobre uma única curva.

Os resultados para LJ divergiram das conclusões tiradas para HS. A dispersão dos dados observada com as abordagens de Dzugutov e Bretonnet permitiu concluir que as suas fórmulas de redução não traduzem comportamentos universais. Pelo contrário, a adimensionalização de Rosenfeld continuou a possibilitar a disposição dos dados de autodifusão sobre uma mesma linha e com um andamento semelhante ao observado para HS. Estes resultados levaram-nos a seleccionar a redução de Rosenfeld para os restantes fluidos.

A expectativa de obtenção de uma relação universal segundo Rosenfeld foi contrariada pelos resultados obtidos para HSC. Neste caso, a alteração do número de segmentos da cadeia conduziu a um comportamento bem diferenciado do coeficiente de autodifusão em função da entropia residual: a cada n corresponde uma curva distinta e todas convergem numa só quando se tende para gás ideal.

Os resultados obtidos para fluidos reais eram já esperados: as autodifusividades dos diferentes compostos tinham comportamentos também distintos e, no caso particular dos alcanos, as representações gráficas obtidas foram análogas às do fluido HSC. A divergência das curvas obtidas foi mais acentuada com a EoS de Chiew *et al.* do que com a de Peng-Robinson, em virtude daquela fornecer entropias residuais mais elevadas em valor absoluto para cada molécula.

Identificada a não existência de uma relação universal envolvendo D^* e S^{res} na literatura, pretendeu-se nesta dissertação suprir esta lacuna. Assim, propôs-se um novo modelo baseado na redução de Rosenfeld, tendo sido possível dispor numa única curva os 3281

pontos da base de dados de coeficientes de autodifusão. Desta forma, a universalidade da equação proposta foi validada com fluidos modelo (HS, LJ, HSC) e reais, compreendendo moléculas polares, apolares, simétricas, assimétricas, com interacções repulsivas e/ou atractivas.

5. Referências bibliográficas

- [1] Silva, C. and Filho, C., *Modeling of Transport Properties of Hard Sphere Fluids and its Applications*, in *Theory and Simulation of Hard Sphere Fluids and Related Systems, Lecture Notes in Physics 753*, A. Mulero, Editor. 2008, Springer. p. 383-492.
- [2] Azevedo, E., *Forças Intermoleculares*, in *Termodinâmica Aplicada*. 1995, Escolar Editora. p. 334.
- [3] Smith, S.W., Hall, C.K. and Freeman, B.D., *Molecular-dynamics study of transport-coefficients for hard-chain fluids*. Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(2): p. 1057-1073.
- [4] Carnahan, N.F. and Starling, K.E., *Equation of state for nonattracting rigid spheres*. Journal of Chemical Physics, 1969. **51**(2): p. 635-636.
- [5] Hanley, H.J.M., McCarty, R.D. and Cohen, E.G.D., *Analysis of transport coefficients for simple dense fluids - application of modified Enskog theory*. Physica, 1972. **60**(2): p. 322.
- [6] Millat, J., Dymond, J.H. and Nieto de Castro, C.A., *Modified hard-spheres scheme*, in *Transport properties of fluids: their correlation, prediction and estimation*. 1996, Cambridge University Press: New York.
- [7] Kirkwood, J.G. and Boggs, E.M., *The radial distribution function in liquids*. Journal of Chemical Physics, 1942. **10**(6): p. 394-402.
- [8] Silva, C.M., Liu, H.Q. and Macedo, E.A., *Comparison between different explicit expressions of the effective hard sphere diameter of Lennard-Jones fluid: Application to self-diffusion coefficients*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998. **37**(1): p. 221-227.
- [9] Liu, H.Q., Silva, C.M. and Macedo, E.A., *Unified approach to the self-diffusion coefficients of dense fluids over wide ranges of temperature and pressure - Hard-sphere, square-well, Lennard-Jones and real substances*. Chemical Engineering Science, 1998. **53**(13): p. 2403-2422.
- [10] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The properties of gases and liquids*. 4th ed. 1987, New York: McGraw-Hill.
- [11] Chandler, D., *Rough hard-sphere theory of self-diffusion constant for molecular liquids*. Journal of Chemical Physics, 1975. **62**(4): p. 1358-1363.
- [12] Rosenfeld, Y., *Relation between transport-coefficients and internal entropy of simple systems*. Physical Review A, 1977. **15**(6): p. 2545-2549.

- [13] Dzugutov, M., *A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter*. Nature, 1996. **381**(6578): p. 137-139.
- [14] Bretonnet, J.L., *Self-diffusion coefficient of dense fluids from the pair correlation function*. Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(20): p. 9370-9373.
- [15] Lira, C. and Elliot, J., *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 1999: Prentice-Hall.
- [16] Mulero, A., Galán, C., Parra, M. and Cuadros, F., *Equations of state for hard spheres and hard disks*, in *Theory and Simulation of Hard Sphere Fluids and Related Systems, Lecture Notes in Physics*, A. Mulero, Editor. 2008, Springer. p. 37-109.
- [17] Kim, I.H. and Bae, Y.C., *Equations of state for hard spheres and hard-sphere chains*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **167**(2): p. 187-206.
- [18] Nicolas, J.J., Gubbins, K.E., Streett, W.B. and Tildesley, D.J., *Equation of state for the Lennard-Jones fluid*. Molecular Physics, 1979. **37**(5): p. 1429-1454.
- [19] Johnson, J.K., Zollweg, J.A. and Gubbins, K.E., *The Lennard-Jones equation of state revisited*. Molecular Physics, 1993. **78**(3): p. 591-618.
- [20] Peng, D. and Robinson, D.B., *New 2-constant equation of state*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. **15**(1): p. 59-64.
- [21] Chiew, Y.C., Chang, D., Lai, J. and Wu, G.H., *A molecular-based equation of state for simple and chainlike fluids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(12): p. 4951-4958.
- [22] Alder, B.J., Gass, D.M. and Wainwright, *Studies in molecular dynamics. VIII. Transport coefficients for a hard-sphere fluid*. Journal of Chemical Physics, 1970. **53**(10): p. 3813-3826.
- [23] Erpenbeck, J.J. and Wood, W.W., *Self-diffusion coefficient for the hard-sphere fluid*. Physical Review A, 1991. **43**(8): p. 4254-4261.
- [24] Heyes, D.M., Powles, J.G. and Montero, J.C.G., *Information-theory applied to the transport-coefficients of Lennard-Jones fluids. II*. Molecular Physics, 1993. **78**(1): p. 229-234.
- [25] Kushick, J. and Berne, B.J., *Role of attractive forces in self-diffusion in dense Lennard-Jones fluids*. Journal of Chemical Physics, 1973. **59**(7): p. 3732-3736.
- [26] Heyes, D.M., *Self-diffusion and shear viscosity of simple fluids - a molecular-dynamics study*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1983. **79**: p. 1741-1758.

- [27] Carelli, P., Desantis, A., Modena, I. and Ricci, F.P., *Self-diffusion in simple dense fluids*. Physical Review A, 1976. **13**(3): p. 1131-1139.
- [28] Straub, J.E., *Analysis of the role of attractive forces in self-diffusion of a simple fluid*. Molecular Physics, 1992. **76**(2): p. 373-385.
- [29] Levesque, D. and Verlet, L., *Computer "Experiments" on Classical Fluids. III. Time-Dependent Self-Correlation Functions*. Physical Review A-General Physics, 1970. **2**(6): p. 2514-2528.
- [30] Lucas, K. and Moser, B., *Memory function model for the velocity autocorrelation function and the self-diffusion coefficient in simple dense fluids*. Molecular Physics, 1979. **37**(6): p. 1849-1857.
- [31] Meier, K., Laesecke, A. and Kabelac, S., *Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. II Self-diffusion*. Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(19): p. 9526-9535.
- [32] Rowley, R.L. and Painter, M.M., *Diffusion and viscosity equations of state for a Lennard-Jones fluid obtained from molecular dynamics simulations*. International Journal of Thermophysics, 1997. **18**(5): p. 1109-1121.
- [33] Yaws, C.L., *Chemical Properties Handbook*. 1st ed. 1999, New York: McGraw-Hill.
- [34] Malhotra, R., Price, W.E., Woolf, L.A. and Easteal, A.J., *Thermodynamic and transport-properties of 1,2-dichloroethane*. International Journal of Thermophysics, 1990. **11**(5): p. 835-861.
- [35] Easteal, A.J. and Woolf, L.A., *Freezing pressures, P , V , T , and self-diffusion data at 298 K and 313 K and pressures up to 300MPa for 1,3,5-trimethylbenzene*. International Journal of Thermophysics, 1987. **8**(1): p. 71-79.
- [36] Holz, M., Mao, X.A., Seiferling, D. and Sacco, A., *Experimental study of dynamic isotope effects in molecular liquids: Detection of translation-rotation coupling*. Journal of Chemical Physics, 1996. **104**(2): p. 669-679.
- [37] Karger, N., Wappmann, S., Shakergaafar, N. and Ludemann, H.D., *The P,T -dependence of self-diffusion in liquid 1-pentanol, 2-pentanol and 3-pentanol*. Journal of Molecular Liquids, 1995. **64**(3): p. 211-219.
- [38] Pratt, K.C. and Wakeham, W.A., *Self-diffusion in water and monohydric alcohols*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1977. **73**: p. 997-1002.
- [39] Hurle, R.L. and Woolf, L.A., *Self-diffusion in liquid acetonitrile under pressure*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1982. **78**: p. 2233-2238.

- [40] Harris, K.R. and Woolf, L.A., *Pressure and temperature-dependence of the self-diffusion coefficient of water and O-18 water*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1980. **76**: p. 377-385.
- [41] Wilbur, D.J., Defries, T. and Jonas, J., *Self-diffusion in compressed liquid heavy-water*. Journal of Chemical Physics, 1976. **65**(5): p. 1783-1786.
- [42] DeFries, T. and Jonas, J., *Molecular motions in compressed liquid heavy-water at low-temperatures*. Journal of Chemical Physics, 1977. **66**(12): p. 5393-5399.
- [43] Paul, R. and Watson, W.W., *Thermal diffusion and self-diffusion in ammonia*. Journal of Chemical Physics, 1966. **45**(7): p. 2675-2677.
- [44] Baker, E., *Self-diffusion in gaseous ammonia*. Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(4): p. 2159-2161.
- [45] Gross, T., Buchhauser, J., Price, W.E., Tarasov, I.N. and Ludemann, H.D., *The P,T-dependence of self-diffusion in fluid ammonia*. Journal of Molecular Liquids, 1997. **73-4**: p. 433-444.
- [46] Winn, E.B., *The temperature dependence of the self-diffusion coefficients of argon, neon, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and methane*. Physical Review, 1950. **80**(6): p. 1024-1027.
- [47] Mifflin, T.R. and Bennett, C.O., *Self-diffusion in argon to 300 atmospheres*. Journal of Chemical Physics, 1958. **29**(5): p. 975-978.
- [48] Stiel, L.I. and Thodos, G., *Self-diffusivity of dilute and dense gases*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1965. **43**(4): p. 186-190.
- [49] McCool, M.A. and Woolf, L.A., *Pressure and temperature dependence of self-diffusion of carbon-tetrachloride*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1972. **68**: p. 1971-1981.
- [50] Collings, A.F. and Woolf, L.A., *Self-diffusion in benzene under pressure*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1975. **71**: p. 2296-2298.
- [51] Parkhurst, H.J. and Jonas, J., *Dense liquids. I. Effect of density and temperature on self-diffusion of tetramethylsilane and benzene-D6*. Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(6): p. 2698-2704.
- [52] Robinson, R.C. and Stewart, W.E., *Self-diffusion in liquid carbon dioxide and propane*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1968. **7**(1): p. 90-95.
- [53] O'Hern, H.A. and Martin, J.J., *Diffusion in carbon dioxide at elevated pressures*. Industrial and Engineering Chemistry, 1955. **47**(10): p. 2081-2087.

- [54] Etesse, P., Zega, J.A. and Kobayashi, R., *High-pressure nuclear-magnetic-ressonance measurement of spin-lattice relaxation and self-diffusion in carbon-dioxide*. Journal of Chemical Physics, 1992. **97**(3): p. 2022-2029.
- [55] Naghizadeh, J. and Rice, S.A., *Kinetic theory of dense fluids. X. Measurement and interpretation of self-diffusion in liquid Ar, Kr, Xe, and CH₄*. Journal of Chemical Physics, 1962. **36**(10): p. 2710-2720.
- [56] Mueller, C.R. and Cahill, R.W., *Mass spectrometric measurement of diffusion coefficients*. Journal of Chemical Physics, 1964. **40**(3): p. 651-654.
- [57] Woolf, L.A., *Self-diffusion in carbon-disulfide under pressure*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1982. **78**: p. 583-590.
- [58] Amdur, I. and Shuler, L.M., *Diffusion coefficients of systems CO-CO and CO-N₂*. Journal of Chemical Physics, 1963. **38**(1): p. 188-192.
- [59] Harris, K.R., Lam, H.N., Raedt, E., Easteal, A.J., Price, W.E. and Woolf, L.A., *The temperature and density dependences of the self-diffusion coefficient and the shear viscosity of liquid trichloromethane*. Molecular Physics, 1990. **71**(6): p. 1205-1221.
- [60] Prielmeier, F.X. and Ludemann, H.D., *Self-diffusion in compressed liquid chloromethane, dichloromethane and trichloromethane*. Molecular Physics, 1986. **58**(3): p. 593-604.
- [61] Jonas, J., Hasha, D. and Huang, S.G., *Density effects on transport-properties in liquid cyclohexane*. Journal of Physical Chemistry, 1980. **84**(1): p. 109-112.
- [62] Enninghorst, A., Wayne, F.D. and Zeidler, M.D., *Density dependence of self-diffusion in liquid pentanes and pentane mixtures*. Molecular Physics, 1996. **88**(2): p. 437-452.
- [63] Chen, L.P., Gross, T., Krienke, H. and Ludemann, H.D., *T, P-dependence of the self-diffusion and spin-lattice relaxation in fluid hydrogen and deuterium*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(11): p. 2025-2030.
- [64] Greiner-Schmid, A., Wappmann, S., Has, M. and Ludemann, H.D., *Self-diffusion in the compressed fluid lower alkanes - methane, ethane, and propane*. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(8): p. 5643-5649.
- [65] Helbaek, M., Hafskjold, B., Dysthe, D.K. and Sorland, G.H., *Self-diffusion coefficients of methane or ethane mixtures with hydrocarbons at high pressure by NMR*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1996. **41**(3): p. 598-603.
- [66] Karger, N., Vardag, T. and Ludemann, H.D., *Temperature-dependence of self-diffusion in compressed monohydric alcohols*. Journal of Chemical Physics, 1990. **93**(5): p. 3437-3444.

- [67] Rathbun, R.E. and Babb, A.L., *Self-diffusion in liquids .III. Temperature dependence in pure liquids*. Journal of Physical Chemistry, 1961. **65**(6): p. 1072-1074.
- [68] Takahashi, S., *Diffusion-coefficient of C-14-labeled ethylene in normal ethylene at hight-pressure*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1977. **10**(5): p. 339-342.
- [69] Karger, N., Vardag, T. and Ludemann, H.D., *P, T-dependence of self-diffusion in liquid-hydrogen fluoride*. Journal of Chemical Physics, 1994. **100**(11): p. 8271-8276.
- [70] O'Reilly, D.E., *Self-diffusion coefficients and rotational correlation times in polar liquids*. Journal of Chemical Physics, 1968. **49**(12): p. 5416-5420.
- [71] Coelho, L.A.F., Oliveira, J.V. and Tavares, F.W., *Dense fluid self-diffusion coefficient calculations using perturbation theory and molecular dynamics*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 1999. **16**(3): p. 319-328.
- [72] DeZwaan, J. and Jonas, J., *Density and temperature effects on motional dynamics of SF6 in supercritical dense fluid region*. Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(11): p. 4606-4612.
- [73] Hogenboom, D.L., Krynicki, K. and Sawyer, D.W., *Self-diffusion and density of liquid hexafluorobenzene as a function of pressure and temperature*. Molecular Physics, 1980. **40**(4): p. 823-835.
- [74] Bendt, P.J., *Measurements of He-3-He-4 and H2-D2 gas diffusion coefficients*. Physical Review, 1958. **110**(1): p. 85-89.
- [75] Chen, S.H., Postol, T.A. and Skold, K., *Study of self-diffusion in dense hydrogen gas by quasi-elastic incoherent neutron-scattering*. Physical Review A, 1977. **16**(5): p. 2112-2119.
- [76] Lipsicas, M., *NMR measurements of self-diffusion in normal hydrogen gas from 55 degrees to 90 degrees k*. Journal of Chemical Physics, 1962. **36**(5): p. 1235-1237.
- [77] Carelli, P., Modena, I. and Ricci, F.P., *Self-diffusion in krypton at intermediate density*. Physical Review A, 1973. **7**(1): p. 298-303.
- [78] Weissman, S. and DuBro, G.A., *Self-diffusion coefficients for krypton*. Physics of Fluids, 1970. **13**(11): p. 2689-2692.
- [79] Durbin, L. and Kobayashi, R., *Diffusion of krypton-85 in dense gases*. Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(8): p. 1643-1654.
- [80] Hurle, R.L., Easteal, A.J. and Woolf, L.A., *Self-diffusion in monohydric alcohols under pressure - methanol, methan(H-2)ol and ethanol*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1985. **81**: p. 769-779.

- [81] Jonas, J. and Akai, J.A., *Transport processes in compressed liquid methanol*. Journal of Chemical Physics, 1977. **66**(11): p. 4946-4950.
- [82] Chen, L.P., Gross, T. and Ludemann, H.D., *The density dependence of self-diffusion in some simple amines*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(15): p. 3503-3508.
- [83] Jonas, J., Hasha, D. and Huang, S.G., *Self-diffusion and viscosity of methylcyclohexane in the dense liquid region*. Journal of Chemical Physics, 1979. **71**(10): p. 3996-4000.
- [84] Easteal, A.J. and Woolf, L.A., *Self-diffusion and volumetric measurements for n-methyl-formamide and n,n-dimethylformamide at temperatures from 240-K to 313-K and pressures up to 300-MPa*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1985. **81**: p. 2821-2833.
- [85] Moore, J.W. and Wellek, R.M., *Diffusion-coefficients of n-heptane and n-decane in n-alkanes and n-alcohols at several temperatures*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1974. **19**(2): p. 136-140.
- [86] Harris, K.R., *Temperature and density dependence of the self-diffusion coefficient of n-hexane from 223K to 333K and up to 400 MPa*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1982. **78**: p. 2265-2274.
- [87] Williams, W.D., Ellard, J.A. and Dawson, L.R., *Solvents having high dielectric constants.VI. Diffusion in n-methylacetamide*. Journal of the American Chemical Society, 1957. **79**(17): p. 4652-4654.
- [88] Harris, K.R., Alexander, J.J., Goscinska, T., Malhotra, R., Woolf, L.A. and Dymond, J.H., *Temperature and density dependence of the self-diffusion coefficients of liquid n-octane and toluene*. Molecular Physics, 1993. **78**(1): p. 235-248.
- [89] Easteal, A.J. and Woolf, L.A., *Self-diffusion and volumetric measurements for octamethylcyclotetrasiloxane under pressure at 323-K*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1984. **80**: p. 549-551.
- [90] Finney, R.J., Fury, M. and Jonas, J., *Density and temperature-dependence of self-diffusion and shear viscosity of perfluorocyclobutane in dense fluid region*. Journal of Chemical Physics, 1977. **66**(2): p. 760-765.
- [91] Fury, M., Munie, G. and Jonas, J., *Transport processes in compressed liquid pyridine*. Journal of Chemical Physics, 1979. **70**(3): p. 1260-1265.
- [92] Collings, A.F. and Mills, R., *Temperature-dependence of self-diffusion for benzene and carbon tetrachloride*. Transactions of the Faraday Society, 1970. **66**(575): p. 2761-2766.

- [93] Watts, H., Alder, B.J. and Hildebrand, J.H., *Self-diffusion of carbon tetrachloride, isobars and isochores*. Journal of Chemical Physics, 1955. **23**(4): p. 659-661.
- [94] Rugheimer, J.H. and Hubbard, P.S., *Nuclear magnetic relaxation and diffusion in liquid CH₄, CF₄, and mixtures of CH₄ and CF₄ with argon*. Journal of Chemical Physics, 1963. **39**(3): p. 552-564.
- [95] Khoury, F. and Kobayash.R, *Data by NMR and representations of self-diffusion coefficients in carbon tetrafluoride and determination of intermolecular force constants*. Journal of Chemical Physics, 1971. **55**(5): p. 2439-1445.
- [96] Amdur, I. and Schatzki, T.F., *Diffusion Coefficients of the systems Xe-Xe and A-Xe*. Journal of Chemical Physics, 1957. **27**(5): p. 1049-1054.
- [97] Barker, J.A. and Henderson, D., *Monte Carlo values for radial distribution function of a system of fluid hard spheres*. Molecular Physics, 1971. **21**(1): p. 187-191.
- [98] Gao, J. and Weiner, J.H., *Contribution of covalent bond force to pressure in polymer melts*. Journal of Chemical Physics, 1989. **91**(5): p. 3168-3173.
- [99] Miyamoto, H. and Uematsu, M., *Saturated liquid densities of propane at T = (280 to 365) K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. **39**(2): p. 225-229.
- [100] Miyamoto, H. and Uematsu, M., *Measurements of vapour pressures and saturated-liquid densities for n-butane at T = (280 to 424) K*. Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. **39**(5): p. 827-832.